Ueber die Konstitution

der

Ricinölsäure und Ricinstearolsäure.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ROSTOCK

VON

ANDREAS GEORG GOLDSOBEL

AUS WARSCHAU (RUSSISCH POLEN).

BERLIN S.W.

BUCHDRUCKEREI VON MARGARETHE JEDECK

1895.

Ueber die Konstitution

der

Ricinölsäure und Ricinstearolsäure.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ROSTOCK

VON

ANDREAS GEORG GOLDSOBEL

AUS WARSCHAU (RUSSISCH POLEN).

BERLIN S.W.

BUCHDRUCKEREI VON MARGARETHE JEDECK

1895.

Referent Herr Professor Dr. **A. Michaelis.**

MEINEM TEUREN VATER

ZUM

DREISSIGJÄHRIGEN JUBILÄUM

SEINER

ÄRZTLICHEN THÄTIGKEIT

IN

LIEBE UND DANKBARKEIT GEWIDMET.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0023

Nachfolgende Arbeit wurde während des Wintersemesters 1893/94 und des Sommersemesters 1894 im Organischen Laboratorium der Königlichen Technischen Hochschule zu Berlin ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. C. LIEBERMANN

auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger Leitung ich die Arbeit ausführte, für das lebhafte Interesse, welches er dem Fortschritt der Untersuchung entgegenbrachte, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Theoretischer Teil.

Die **Ricinusölsäure,** der saure Hauptbestandteil des Ricinusöls, in dem sie sich als Glycerid vorfindet, ist Gegenstand sehr zahlreicher Untersuchungen gewesen. Die ältesten von Bussy und Lecanu[1]), sowie die, auf Veranlassung Will's, von Saalmüller[2]) ausgeführten, befassten sich mit der Isolierung der Ricinölsäure, dem Studium ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften und des Verhaltens bei der trocknen Destillation, insbesondere im Vergleich mit der nahestehenden Oelsäure, über die schon ausführliche Arbeiten vorhanden waren. Im Gegensatz zu älteren Angaben fand Saalmüller, dass im Ricinusöl ausser der Ricinölsäure nur geringe Mengen einer festen, bei 74° schmelzenden Fettsäure an das Glycerin gebunden sind. Zur Reindarstellung der Ricinölsäure benutzte er die von Gottlieb[3]) für die Oelsäure ausgearbeitete Methode: Das Oel wurde mittelst Natronlauge verseift, die Seife mit Salzsäure zersetzt, die ausgeschiedene flüssige Säure mit $^1/_3$ ihres Volums Alkohols gelöst und auf — 10 bis — 12° abgekühlt; es scheidet sich dabei die feste Fettsäure ab. Die alkoholische Lösung wird von Alkohol befreit und der Rückstand in ein Bleisalz verwandelt, dies letztere wird mit Aether in

[1]) Journ. de Pharm., XIII. 57.
[2]) Ann. 64, 108.
[3]) Ann. 54, 37.

Lösung gebracht und behufs Zersetzung mit Salzsäure versetzt. Die ausgeschiedene Säure wird in Ammoniak gelöst, mit Bariumchloridlösung als Bariumsalz ausgefällt und das letztere wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert. Durch Zersetzen mit verdünnter Salzsäure erhielt S. aus dem reinen Bariumsalze die Ricinölsäure vom spec. Gew. 0,9400 bei 15° C., von kratzendem Geschmack, die bei — 6 bis — 10° erstarrte und an der Luft keinen Sauerstoff aufnahm. Aus den Analysen der Säure, wie ihrer Salze folgerte er die Formel $C_{38}H_{35}O_5 . HO$, wenn für die Oelsäure die Formel von Gottlieb $C_{36}H_{33}O_3 . HO$ galt[1]). Auch über die Produkte der trockenen Destillation der Ricinölsäure finden sich in der Arbeit von Saalmüller Bemerkungen: Das Ausbleiben der Fettsäuren unter diesen Produkten wird auf die Unfähigkeit der Ricinölsäure Sauerstoff aufzunehmen zurückgeführt. Im weiteren bestätigt Saalmüller die von Bussy und Lecanu beobachtete Bildung von Oenanthol und Oenanthylsäure bei der genannten Behandlung des Ricinusöls und der Ricinölsäure.

Die empirische Zusammensetzung der Ricinölsäure wurde von Kolmodin und Svanberg[4]) festgestellt und ist durch die Arbeiten von Bouis[2]) und Städeler bestätigt worden. Danach kommt ihr die Formel $C_{18}H_{34}O_3$ zu, während für die Oelsäure die Zusammensetzung $C_{18}H_{34}O_2$ gefunden wurde.

Eine besonders umfangreiche Litteratur ist über die trockene Destillation und die Kalischmelze des Ricinusöls und der Ricinölsäure vorhanden. Durch die Untersuchungen von Bouis[2]), Moschin, Railton und Will, Limpricht[3]), Städeler und Krafft ist dies schwierige Gebiet geklärt worden und die Bildung des Oenanthols und der Undecylen-

---

[1]) Nach jetzt gebrauchten Alomgew.: $C_{19}H_{36}O_3$, $C_{18}H_{34}O_2$.
[2]) Compt. rend. 41, 603.
[3]) Ann. 93, 242.
[4]) Oefversigt af Kongl. Vetensk. Förhandl. 1847, 124 J. pr. Chem. XLV, 431.

säure bei der trocknen Destillation, dagegen des Isooctylalkohols, des Methylhexylketons und der Sebacinsäure bei der Kalischmelze endgiltig bewiesen.

In ihrem chemischen Verhalten zeigt die Ricinölsäure eine grosse Aehnlichkeit mit der Oelsäure, von welcher sie sich in der Zusammensetzung nur durch den Mehrgehalt von einem Atom Sauerstoff im Molekül unterscheidet. In ihren Salzen und Estern tritt sie gleich jener als eine einbasische Säure auf; ihre ungesättigte Natur ist durch die Fähigkeit 2 Atome Brom zu addieren von Städeler[1]), durch die Entfärbung einer alkalischen Permanganatlösung unter Bildung zweier isomerer Trioxystearinsäuren von Dieff[2]), Hazura und Grützner[3]) und endlich durch die Ueberführung in eine der Stearolsäure analoge aber um ein Atom Sauerstoff reichere Ricinstearolsäure von Ulrich[4]) festgestellt worden. Die normale Struktur der Ricinölsäure bewiesen Claus und Hasenkampf[5]) durch Ueberführung derselben in Stearinsäure und zwar durch Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor in Gegenwart von Wasser und nachfolgende Reduktion der gebildeten Jodstearidensäure $C_{18}H_{33}JO_2$ mittelst nascierenden Wasserstoffs aus Zink- und Salzsäure. Aus allem oben angeführten folgt, dass der Ricinölsäure die Zusammensetzung $C_{18}H_{34}O_3$ zukommt, dass sie eine normale Kohlenstoffkette mit einer Doppelbindung besitzt und ausser den zwei Sauerstoffatomen der Carboxylgruppe noch ein drittes in anderer Weise gebundenes enthält. Dass dies letztere ein Hydroxylsauerstoff ist, zeigte: die Acetylierbarkeit der Ricinölsäure, die von Dieff[6]) beobachtet wurde, die Ueberführung in ein gechlortes Säurechlorid $C_{17}H_{32}Cl.COCl$, das zwei Atome Chlor im Molekül enthält und um zwei Atome Sauerstoff und zwei Atome

[1]) Jahresber. 1857, 359. Journ. pr. Chem. I, XXII, 241.
[2]) Journ. pr. Chem. 39, 339.
[3]) Monatsh. f. Chemie 9, 476.
[4]) Ztschr. 1867, 548.
[5]) Ber. d. d. Ch. G. 9, 1916.
[6]) Journ. pr. Chem. 39, 339.

Wasserstoff, also zwei Hydroxylgruppen ärmer ist, als die Ricinölsäure. Dieses Chlorid erhielt Ulrich[1]) durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Ricinölsäure. Endlich die Bildung einer ungesättigten, flüssigen Säure von der Zusammensetzung $C_{18}H_{32}O_2$[2]) bei der Destillation der Ricinölsäure unter vermindertem Drucke. Diese Säure unterscheidet sich von der Ricinölsäure durch einen Mindergehalt der Elemente eines Moleküls Wasser und ist wahrscheinlich aus derselben auf gleiche Weise entstanden wie die ungesättigten Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ aus den Oxysäuren der gesättigten Reihe. Sie ist nicht näher erforscht, aber für die angegebene Zusammensetzung sprechen die von ihrem Entdecker Krafft ausgeführten Analysen, so der freien Säure, wie auch ihres Bariumsalzes.

Auch die unlängst von Juillard[3]) beschriebene Bildung von Polyricinölsäuren (analog der Bildung der Di- und Polyoxysäuren) bei der Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf Ricinusöl steht im Einklang mit obigen Thatsachen, die die Natur des dritten Sauerstoffatoms der Ricinölsäure bestimmen.

Obwohl die obenerwähnten Arbeiten schon eine ziemliche Klarheit über die Natur des komplizierten Moleküls der Ricinölsäure brachten, so konnten sie doch über die Verteilung einzelner Gruppen in demselben und zwar über den Ort der Doppelbindung und der Hydroxylgruppe, also über die vollständige Konstitution keinen Aufschluss geben. Diesen Zweck suchte man zu erreichen durch Spaltung des Moleküls und Untersuchung der gebildeten Produkte. Zu diesem Behufe wurden folgende Operationen herangezogen:

Die trockne Destillation[4]), die bei der Ricinölsäure und ihren Salzen, wie schon erwähnt, zu Oenanthol und Undecylensäure führt, bestimmte den Ort der Hydroxylgruppe

[1]) Ztschr. 1867, 545; Jahresber. 1867, 306.
[2]) Berichte 1888, 2730.
[3]) Bull. de la Soc. ind. de Mulhouse 1892.
Bull. de la Soc. chim. de Paris [3] 6, 641.
[4]) Krafft, Berichte 10, 2034.

an dem 7. Kohlenstoffatom, indem man sich den Prozess in der einzig möglichen Weise vorstellt, dass die Aldehydgruppe $C\begin{smallmatrix}H\\O\end{smallmatrix}$ aus demjenigen Kohlenstoffatom entsteht, an das vorhin die Hydroxylgruppe gebunden war. Danach wäre die Formel der Ricinölsäure

$$CH_3\,(CH_2)_5\,\underset{\displaystyle OH}{CH}\,.\,C_{10}\,H_{18}\,.\,COOH$$

wobei es unentschieden bleibt, an welcher Stelle der Kette die Doppelbindung sich befindet. Die gleichzeitig entstehende Säure $C_{11}\,H_{20}\,O_2$, die Undecylensäure, ist ungesättigt, sie addiert zwei Atome Brom und liefert bei der Kalischmelze Essigsäure und n-Nonylsäure, woraus man für dieselbe auf die Konstitution $CH_3\,CH=CH\,(CH_2)_7\,CO_2\,H$ schliessen könnte. Dennoch wurde für dieselbe von **Krafft**, unter Annahme einer Verschiebung der Doppelbindung bei der Kalischmelze, die Konstitution $CH_2=CH\,(CH_2)_8\,CO_2\,H$ aufgestellt und zwar hauptsächlich, weil er für die Ricinölsäure die Formel

$$CH_3\,(CH_2)_5\,\underset{\displaystyle OH}{CH}\,.\,CH=CH\,(CH_2)_8\,CO_2\,H$$

annahm. Als Grund für diese Annahme gelten die Ergebnisse der mit der Ricinölsäure ausgeführten Kalischmelze, einer Operation, die mit Vorliebe als Konstitutionsbestimmungsmethode bei den Oelsäuren in Anwendung gebracht worden ist. Es wurden dabei als Hauptprodukte sec. Isooctylalkohol $C_8\,H_{18}\,O$, sekundär aus demselben gebildetes Methylhexylketon und sebacinsaures Kali $C_{10}\,H_{16}\,O_4\,K_2$ erhalten; man schloss daraus, dass die Wasseranlagerung, Spaltung und gleichzeitige Oxydation wahrscheinlich an der Stelle der Doppelbindung stattfanden. Der Vorgang würde für die Ricinölsäure die Struktur

$$CH_3\,(CH_2)_5\,\underset{\displaystyle OH}{CH}\,.\,CH=CH\,(CH_2)_8\,CO_2\,H$$

erfordern und folgendermassen verlaufen

$$CH_3\,(CH_2)_5\,.\,\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}\,.\,\underset{\displaystyle H_2}{CH} = \left|\begin{array}{l} CH\,.\,(CH_2)_8\,CO_2\,H \\ O \\ O \end{array}\right.$$

Der dritte Weg, auf dem man die Konstitution der höheren, ungesättigten Fettsäuren öfters zu ermitteln suchte, die Oxydation mittelst rauchender Salpetersäure, ist auch bei der Ricinölsäure in Anwendung gebracht worden. Dieser im allgemeinen gleichviel wie die zwei ersten nicht besonders glatt verlaufende Prozess führt in diesem Falle unter anderen Produkten zur n-Heptylsäure, Oxalsäure, Azelaïnsäure und Korksäure. Arppe erhielt auf diese Weise etwa 4% des angewandten Ricinusöls an Korksäure und Azelaïnsäure, wobei die erste, die Hauptmasse, etwa $^4/_7$ vom Ganzen ausmachte. In letzter Zeit gelang es Markownikow durch Anwendung möglichst niedriger Temperatur die Ausbeute an Korksäure bis auf 13% der angewandten Menge des Ricinusöls zu erhöhen, um so geringer wurde dabei die Menge der leicht von der Korksäure, auf Grund ihrer Aetherlöslichkeit, zu trennenden Azelaïnsäure. Diese Resultate stimmen somit mit denjenigen der Kalischmelze keineswegs überein, und wenn man annähme, dass die Spaltung an der Stelle der Doppelbindung stattfindet und als erstes Oxydationsprodukt die Azelaïnsäure entsteht, so würde für die Ricinölsäure die Formel:

$$CH_3\,(CH_2)_5\,\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}\,.\,CH_2\,.\,CH = CH - CH_2\,(CH_2)_6\,CO_2\,H$$

als die wahrscheinlichste erscheinen. Die Entstehung der n-Heptylsäure hätte den Grund in der Spaltung und gleichzeitigen Oxydation an dem hydroxylbindenden Kohlenstoffatome, und das Gesamtbild des Prozesses würde sich etwa folgendermassen darstellen

$$CH_3\,(CH_2)_5\,\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}\,\Big|\,CH_2\,\underset{1}{CH}\,\underset{|}{-}\,\underset{2}{CH}\,\Big|\,CH_2\,(CH_2)_6\,CO_2\,H$$

1. $$\underset{\text{n Heptylsäure}}{CH_3\,(CH_2)_5\,C\begin{array}{l}\diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown OH\end{array}} \quad \underset{\text{Oxalsäure}}{\begin{array}{c} COOH \\ | \\ COOH \end{array}} \quad \underset{\text{Azelaïnsäure}}{COOH\,(CH_2)_7\,COOH}$$

oder bei einer Verschiebung der Spaltungsstelle:

2. $CH_3(CH_2)_5C\begin{matrix}=O\\-OH\end{matrix}$ $CO_2HCH_2CO_2H$ $COOH(CH_2)_6COOH$

n. Heptylsäure Malonsäure Korksäure

Wie aus obigem ersichtlich, ist es trotz der zahlreichen und mit grösstem Geschick ausgeführten Arbeiten unmöglich gewesen, zu endgültigen Schlüssen über die Konstitution der Ricinölsäure zu gelangen. Der Grund davon liegt in der Anwendung von Operationen, die keineswegs einen glatten Verlauf der Reaktionen voraussehen liessen, die vielmehr bewiesenermassen aus der Mannigfaltigkeit der Produkte folgend, öfters Verschiebungen der Doppelbindung und überhaupt grössere Veränderungen im Molekül nach sich ziehen können. Massgebend in dieser Beziehung sind die Anschauungen von V. Meyer und Jacobson (Lehrb. der Org. Chemie S. 494):

„Man hat früher[1]) geglaubt, dass auch diese Spaltung stets an der Stelle der doppelten Bindung eintrete, und beispielsweise für die Oelsäure $C_{18}H_{34}O_2$ aus dem Umstande, dass sie in Palmitinsäure und Essigsäure zerfällt, die Strukturformel $C_{15}H_{31}CH=CH.CO_2H$ abgeleitet. Neuere Erfahrungen[2]) zeigen indess, dass die aus diesem Verhalten auf die Konstitution gezogenen Schlüsse keineswegs immer zuverlässig sind, da man häufig Gelegenheit hat, zu verfolgen, mit welcher Leichtigkeit mehrfache Bindungen in den Molekülen der ungesättigten Verbindungen ihren Ort wechseln (Vgl. S. 448, 451, 460, 463, 497, 518), so kann es kaum auffällig erscheinen, wenn eine unter der Einwirkung schmelzender Alkalien eintretende Reaktion zu Konstitutionsbestimmungen nicht geeignet ist."

Es ist also unbedingt an der Zeit gewesen, an Stelle der vorhandenen Konstitutionsbestimmungsmethoden neue in Anwendung zu bringen, die sich glatter verlaufender Prozesse und weniger energischer Operationen bedienen

---

[1]) Marasse, Berichte 2, 359 (1869).
[2]) Fittig Annalen 255, 13 (1889).

und bei denen die Spaltung mit Sicherheit nur auf die doppelte Bindung lokalisiert wäre, somit zu wenigen einheitlichen Produkten führen würde. Dies ist nun auch ermöglicht durch die im Laboratorium des Herrn Professor Liebermann von den Herren Holt und Baruch an einigen Säuren der Oel- resp. Stearolsäurereihe glücklich durchgeführten Methode[1]), die auf folgendem Verfahren beruht:

Aus den ungesättigten Säuren mit einer Doppelbindung $C_n H_{2n-2} O_2$ werden durch Vermittelung ihrer Dibromide die entsprechenden, ungesättigten Säuren mit einer dreifachen Bindung $C_n H_{2n-4} O_2$ dargestellt. Diese letzteren besitzen die Eigenschaft, beim Auflösen in konzentrierter Schwefelsäure an der Stelle der dreifachen Bindung die Elemente des Wassers zu addieren. Die so entstehenden Säuren nehmen kein Brom auf, sind somit gesättigt, lassen sich weder acetylieren noch benzoylieren, sind gegen Salzsäure auch bei höheren Temperaturen beständig, geben aber mit Hydroxylamin Oxime, mit Hydrazin Ketazine, sind also Ketonsäuren. Gerade auf der Anwendung dieser Säuren und ihrer Reaktionsfähigkeit gegen Hydroxylamin beruht die neue Konstitutionsbestimmungsmethode für ungesättigte Säuren. Oxime sind bekanntlich auf Grund der von Beckmann gemachten Beobachtung und mittelst der von ihm aufgefundenen und von Hantzsch, Wallach u. a. modifizierten Methoden zur intramolekularen Umlagerung befähigt. Sie liefern, wenn ein einfaches Keton vorliegt, in der Amidogruppe alkylsubstituierte Säureamide, im vorliegenden Falle durch einen Säurerest substituierte Säureamide. Diese Körper erleiden nun durch die Einwirkung rauchender Salzsäure in der Hitze eine hydrolitische Spaltung an Stelle der Bindung der CO- und NH-Gruppen und liefern wohlcharakterisierte Produkte, aus deren Natur und Zusammensetzung der Ort des NHCO- respektive CONH-Komplexes, — da, wie Hantzsch und Werner[2]) gezeigt

[1]) Berichte 26, 838; 26, 1867, 27, 172.
[2]) Berichte 24, 13, 4015; 26, 15.

haben, aus stereoisomeren Oximen strukturisomere Umlagerungsprodukte entstehen — und daraus rückschliessend der Ort des Komplexes $COCH_2$, der dreifachen und endlich der Doppelbindung klargelegt wird. Schematisch lässt sich dieser Reaktionsverlauf folgendermassen darstellen:

a. $XCH{=}CHY$

b. $XC{\equiv}CY$

c. $XCO\,.\,CH_2Y$

d. $XC(=NOH).CH_2Y$ u. $XC(=HON).CH_2Y$

e. $XCO{<}_{NH}{>}CH_2Y$ u. $X{<}_{NH}{>}CO.CH_2Y$

f. $XCO(OH)CH_2Y(NH_2)$ u. $X(NH_2)CO\text{-}CH_2Y(OH)$

Derselbe Weg wurde von Hantzsch, Hantzsch und Miolatti u. a. zum Zweck der Konfigurationsermittelung einzelner stereoisomerer Oxime befolgt, und dass derselbe zu ganz berechtigten, scharfen Schlüssen führt, erhellt aus folgender Stelle der Hantzschen Abhandlung[1]), die als Antwort auf die diesbezüglichen Aeusserungen V. Meyer's[2]) und v. Miller's[3]) abgefasst wurde.

„Dass die intramolekularen Reaktionen der Oxime (Nitrilbildung der Synaldoxime, Umlagerung der stereoisomeren Ketoxime in strukturidentische Säureanilide) nur durch unsere Auffassung befriedigend erklärt werden, würde ich nicht nochmals ausführen, wenn sich nicht V. Meyer nochmals gegen meine Deutung der Beckmann'schen Reaktion gewandt, und wenn nicht diese Auffassung auch von anderer

[1]) Berichte 26, 15.
[2]) Berichte 24, 4229.
[3]) Berichte 25, 2027.

Seite, z. B. von W. v. Miller, geteilt zu werden schiene. Die Deutung des Einwandes, dass „die Beckmann'sche Umlagerung in diesem Sinne verwerten zu wollen bedenklich erscheint, da der Verlauf dieser merkwürdigen Reaktion noch völlig in Dunkel gehüllt ist", dürfte man nach folgender Ueberlegung beurteilen: Bei der überwiegenden Mehrzahl aller chemischen Prozesse ist die Dynamik des Vorganges, die Natur der Zwischenphasen u. s. w., gänzlich unbekannt; man kennt den Anfangs- und Endzustand und formuliert auf Grund beider. So ist z. B. der Prozess der Esterbildung aus Säure und Alkohol, bei dem doch höchst wahrscheinlich Zwischenprodukte anzunehmen sind:

$$CH_3 . COOH + HOC_2 H_5 = \left[\begin{matrix} & OH \\ CH_3 & OH \\ & OC_2 H_5 \end{matrix} \right]$$

$$= CH_3 COOC_2 H_5 + H_2 O,$$

so ist der Prozess der Esterspaltung durch katalysierende Säuren von diesem Standpunkte aus noch völlig dunkel; trotzdem kann er von anderem Gesichtspunkte aus als einer der beststudierten und für theoretische Fragen wichtigsten angesehen werden. Ganz ähnlich steht es mit der Umlagerung der Oxime in Säureanilide; gleichviel ob die Dynamik der Umlagerung, die Natur der Zwischenprodukte völlig bekannt ist, oder nicht, Anfangs- und Endzustand der Molekel ist genau bekannt; man darf diese Reaktionen daher vom stereochemischen Standpunkte aus mit vollem Rechte als Konfigurationsbestimmung verwerten, da Beobachtung und Theorie hierbei völlig übereinstimmen."

Diese Reaktionen, deren Klarheit und einfache Durchführbarkeit schon den besten Beweis für ihre Anwendbarkeit liefern, sind auch mit positivem Erfolge bei der Konstitutionsermittelung der Eruca- und Oelsäure von J. Baruch verwertet worden. Mir ist es von Herrn Professor Liebermann freigestellt worden, denselben Arbeitsgang bei der Ricinölsäure zu befolgen, und die vorliegende Dissertation enthält

die von mir erreichten Resultate. Hier sei es mir nur gestattet vorauszuschicken, dass die sonst sehr glatte Methode bei der komplizierteren Konstitution und leichteren Angreifbarkeit der Ricinölsäure auf manche Abwege geführt hat; es war deshalb unumgänglich, dieselbe mancherorts zu modifizieren, um ungeachtet der daraus erwachsenen Schwierigkeiten und besonders des nichtsweniger als quantitativen Verlaufs der einzelnen Phasen doch die gewünschte Lösung der Grundfrage zu erreichen; die gezogenen Schlüsse konnten auch auf einem anderen Wege bestätigt werden.

Experimenteller Teil.

Das Ausgangsmaterial für meine Untersuchung

Die Ricinölsäure $C_{18}H_{34}O_3$

habe ich nach allen bis jetzt veröffentlichten Methoden dargestellt und zwar nach der schon oben erwähnten, ältesten von Saalmüller[1]), nach der von Ulrich[2]) angegebenen, die auf der Bereitung eines Bleipflasters durch Erhitzen roher Ricinölsäure mit Mennige und nachheriger Trennung der gebildeten Bleisalze der Ricinölsäure und Stearinsäure auf Grund ihrer verschiedenen Aetherlöslichkeit beruht, im weiteren aber mit der Saalmüller'schen übereinstimmt, sowie auch nach der von Claus[3]), die sich der fraktionierten Fällung der rohen Säure mittelst Chlorcalciumlösung bedient, wobei das erste Drittel des Niederschlags, das sämtliche Stearinsäure enthält, beseitigt wird. Auch die von Krafft[4]) angegebene Reindarstellung der Ricinölsäure durch Abkühlen der rohen Säure bis zum Erstarren und nachfolgendes Auspressen der zähflüssigen Bestandteile, bei einer auf $10^0 - 12^0$ gesteigerten Temperatur, habe ich mitunter benutzt. Die Hauptmasse, etwa 1600 gr, habe ich auf folgendem Wege dargestellt:

[1]) Annalen 64, 108.
[2]) Ztschrft. 1867, 548.
[3]) Berichte 9, 1916.
[4]) Berichte 1888, 2730.

Das käufliche Ricinusöl wurde mit einer der Verseifungszahl[1]) (im Mittel 180) entsprechenden Menge Natronhydrat in wässeriger Lösung durch Erhitzen bis zum vollständigen Löslichwerden verseift. Die Seife wurde in Wasser gelöst, mit einer dem Natronhydrat aequivalenten Menge Salzsäure versetzt und erhitzt, bis eine klare, ölige Schicht sich über der wässerigen gesammelt hat, d. h. die Seife vollständig zersetzt war. Die ölige Schicht, die rohe Ricinölsäure, wurde wiederholt mit warmem Wasser gewaschen, um das Glycerin zu entfernen, in Ammoniak gelöst, stark verdünnt und mit einer verdünnten Chlorbariumlösung gefällt. Das voluminöse, schneeweisse Bariumsalz wurde in Säcken aufgehängt, mit Wasser vollständig ausgewaschen und ausgepresst. Die nunmehr noch feuchte Masse wurde zerkleinert, bei einer mittleren Temperatur im Trockenkasten getrocknet und mit einer 5-8 fachen Menge Alkohol am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht. Das Meiste geht in Lösung, und es hinterbleibt nur eine geringe Menge schneeweissen Pulvers des stearinsauren Bariums. Durch Heissfiltration erhält man eine klare, alkoholische Lösung des ricinölsauren Bariums, aus welcher nach Verjagung des Alkohols und Zersetzen mit Salzsäure die ölige, beim Abkühlen erstarrende und bei 15 — 16° schmelzende Ricinölsäure erhalten wird.

Durch Addition von 2 Atomen Brom auf ein Molekül der Ricinölsäure wird das

Ricinölsäuredibromid $C_{18}H_{34}Br_2O_3$

erhalten. Zur Darstellung desselben wird folgendermassen verfahren: Zu der mit viel Wasser übergossenen Ricinölsäure wird die berechnete Menge Brom nach und nach unter öfterem Umschütteln zugesetzt: dasselbe wird schnell aufgenommen und behufs vollständiger Bromierung giebt man einen kleinen Ueberschuss an Brom und zwar bis die gelbe Farbe seiner wässerigen Lösung auch beim Erwärmen auf

[1]) Benedikt, Analyse der Fette S. 294.

dem Wasserbade (50—60°) nicht mehr verschwindet. Nach etwa 12 stündigem Stehen wird die wässerige Lösung von dem schweren am Boden liegenden Oel abgegossen und das letztere durch wiederholtes Ausschütteln mit Wasser vom überschüssigen Brom möglichst befreit. Dasselbe bildet ein gelblich gefärbtes Oel, das in Alkohol, Aether und Alkalien sehr leicht löslich und keineswegs so unbeständig ist, wie es Ulrich[1]) beschreibt.

Beim Erhitzen mit einem grossen Ueberschuss Kalihydrat (etwa das 4-fache der berechneten Menge) in alkoholischer Lösung, spaltet das Ricinölsäuredibromid 2 Moleküle Bromwasserstoff ab und liefert die ungesättigte Säure der Propiolsäurereihe die

Ricinstearolsäure $C_{18}H_{32}O_3$

Diese Reaktion erfordert zu ihrem vollständigen Verlauf ein 12—18 stündiges Kochen. Nach demselben wird der Alkohol abdestilliert, die gebildete Seife in heissem Wasser gelöst und durch Zusatz verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion zersetzt. Die freie Ricinstearolsäure scheidet sich auf der Oberfläche als Oel aus, das beim Stehen zu einem gelbbraunen Kuchen erstarrt. Der abdestillierte Alkohol enthält die Hauptmenge des bekanntlich bei der Einwirkung kaustischer Alkalien auf Ricinölsäure sich bildenden Caprylalkohols, dagegen die saure, wässerige Lösung und teilweise der Kuchen die bei dieser Gelegenheit gebildete Sebacinsäure. Um von diesen Produkten nicht das Geringste in der Ricinstearolsäure zu lassen, wurde der Kuchen geschmolzen und mit einer grossen Menge heissen Wassers gewaschen, so dass unzweifelhaft die sämtliche, möglicherweise entstandene Sebacinsäure in Lösung gehen musste, dann in einer kleinen Menge Alkohol aufgelöst, durch Abkühlen zum Erstarren gebracht, von der Mutterlauge durch

[1]) Ztschrft. 1867. Ulrich sagt von demselben, dass es an der Luft stark Bromdämpfe ausstösst und sich zerlegt. Dies mag wohl in der Art der Bromierung, durch direktes Zusammenreiben der Säure mit Brom, den Grund gehabt haben.

Absaugen getrennt und auf porösen Thon gestrichen. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus stark verdünntem Alkohol erhält man schneeweisse Krystallnadeln, die bei 53° schmelzen.

Die Ricinstearolsäure ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, sogar bei grosser Verdünnung, und in Aether. Beim Erhitzen ist sie beständig und sublimiert sogar. Die Ausbeute lässt zu wünschen übrig, weil eine vollständige Bromabspaltung mit einer erhöhten Bildung des Caprylalkohols und der Sebacinsäure und somit Verlusten verbunden ist. Die weiter zu verarbeitende Ricinstearolsäure wurde analysiert und ergab folgende Zahlen:

0,2132 g Substanz gaben 0,5699 CO_2
und 0,2099 H_2O

Berechnet für $C_{18}H_{32}O_3$	Gefunden:
Prozente: C = 72,97	72,84
„ H = 10,81	10,93

Die Ricinstearolsäure sowie ihre Salze sind von Ulrich[1]) im Jahre 1867 dargestellt worden. Er zeigte, dass dieselbe eine ungesättigte Säure mit einer dreifachen Bindung ist, dass sie 4 Atome Brom unter Bildung eines Tetrabromids zu addieren vermag, und unter dem Einfluss feuchten Silberoxyds bei 100° eine immer noch Brom addierende, um ein Sauerstoffatom reichere Säure liefert, die Ricinstearoxylsäure. Von rauchender Salpetersäure in der Hitze wird sie ähnlich wie die Ricinölsäure oxydiert und liefert dann neben anderen

Produkten Azelaïnsäure $\begin{matrix}COOH\\|\\(CH_2)_7\\|\\COOH\end{matrix}$

Die Ricinstearolsäure wird durch ihr Verhalten gegen Jod als eine Säure mit einer dreifachen Bindung gekennzeichnet. Sie absorbiert ein Molekül Jod, was nach den Untersuchungen von Liebermann und Sachse[2]) nur die

[1]) Ztschrft. f. Chemie 1867, 5, 547.
[2]) Berichte 24, 4116.

Säuren der Propiolsäurereihe, wie z. B. die Phenylpropiolsäure, Behenolsäure, Stearolsäure, dagegen nicht die der Oelsäurereihe, wie die Eruca-, Brassidin-, Elaïdin- und Piperinsäure, zu thun vermögen.

Die Ricinstearolsäure bildet den eigentlichen Ausgangspunkt für die in folgendem beschriebene Untersuchung. Sorgfältig gereinigt und umkrystallisiert wurde dieselbe als feines Pulver in die 5—6 fache Menge gekühlter, konzentrierter, reiner Schwefelsäure eingetragen, in welcher sie sich unter Erwärmung und unbedeutender Schwefligsäureentwickelung auflöst. Die gelbbraun gefärbte Lösung wird 2—3 Stunden stehen gelassen und zuletzt in eine grosse Menge kalten Wassers unter fortwährendem Rühren eingegossen. Das Eingegossene erstarrt zu einem fast weissen, lockeren Niederschlage, der behufs vollständiger Umwandlung einige Stunden mit der sauren Flüssigkeit in Berührung gelassen, dann abfiltriert, bis zur vollständigen Entfernung der Schwefelsäure ausgewaschen, und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wird.

Die gebildete Verbindung ist eine Ketonsäure, analog denen, die auf gleiche Weise aus der Stearolsäure und Behenolsäure entstehen. Die Gründe für die Annahme dieser und nicht einer anderen möglichen Konstitution für diese letzteren Verbindungen sind oben in Kürze erwähnt worden. Das sind ihre Fähigkeit mit Hydroxylamin und Hydrazin zu reagieren, die Unfähigkeit Brom zu addieren und endlich die Unfähigkeit sich zu acetylieren und benzoylieren. Die ersten zwei Gründe behalten auch bei der

Ketooxystearinsäure $C_{18}H_{34}O_4$

ihre volle Geltung, der dritte fällt aber natürlich weg, weil in der Ketooxystearinsäure die Hydroxylgruppe, das charakteristische sämtlicher Ricinölsäurederivate, vorhanden ist. Die Ketooxystearinsäure addiert thatsächlich kein Brom in der Kälte und giebt mit Hydroxylamin ein Oxim. Die Elementaranalyse giebt auf $C_{18}H_{34}O_4$ stimmende Zahlen, wodurch ihre Ketonnatur bewiesen ist, dagegen im Gegen-

satz zu der Ketostearinsäure und der Ketobehensäure von Holt und Baruch lässt sie sich acetylieren, enthält also eine Hydroxylgruppe und kann deshalb als Ketooxystearinsäure bezeichnet werden.

Sie bildet prachtvoll seidenglänzende, strahlige Krystallblättchen vom Schmp. 84°, ist in Alkohol und Aether viel leichter löslich als die Ketostearin- und Ketobehensäure und musste deshalb aus verdünntem Alkohol krystallisiert werden. In Wasser ist sie fast unlöslich, dagegen in konzentrierter Schwefelsäure und Eisessig löst sie sich und wird aus diesen Lösungen durch Wasser unverändert ausgefällt. In Alkalien, Ammoniak und Alkalicarbonaten löst sie sich unter Bildung von wasserlöslichen Salzen, die sich aus konzentrierter Lösung in undeutlichen Krystallen ausscheiden. Aus der ammoniakalischen vom überschüssigen Ammoniak befreiten Lösung der Ketooxystearinsäure werden durch die Lösungen der Salze der Erdalkalien und Schwermetalle in Wasser unlösliche Salze als amorphe Niederschläge gefällt.

Die Elementaranalyse der Ketooxystearinsäure ergab folgende Zahlen:

0,1885 g Substanz gaben 0,4730 g CO_2
und 0,1850 g H_2O

Berechnet für $C_{18}H_{34}O_4$	Gefunden:
Prozente: C = 68,78	68,43
„ H = 10,82	10,90

Ketooxystearinsaures Barium

$$\begin{matrix} C_{18}H_{33}O_4 \\ C_{18}H_{33}O_4 \end{matrix} > Ba$$

wird erhalten durch Fällung einer ammoniakalischen Lösung der Ketooxystearinsäure mittelst Bariumchloridlösung als ein weisser, amorpher, voluminöser Niederschlag, der nach dem Abfiltrieren und Auswaschen bei 105° getrocknet sich etwas gelb färbt.

Analyse.

0,22825 g Substanz gaben 0,06950 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{36}H_{66}O_8Ba$	Gefunden:
Prozente: Ba = 17,95	17,96

Ketooxystearinsaures Silber

$C_{18}H_{33}O_4Ag$

wird erhalten durch Fällung einer ammoniakalischen vom Ueberschuss des Ammoniaks befreiten Lösung der Ketooxystearinsäure mit wässeriger Silbernitratlösung als ein weisses Krystallpulver, welches in kaltem Alkohol schwer löslich ist. Dem Lichte ausgesetzt, schwärzt es sich allmählig, beim Erhitzen zersetzt es sich schon unter 100°, indem es schmierig wird und einen dunklen metallischen Glanz erhält. Zur Analyse wurde das abfiltrierte Silbersalz mit Alkohol und Aether gewaschen und bei 60° kurze Zeit getrocknet.

Analyse des Silbersalzes der Ketooxystearinsäure.

0,2164 g Substanz gaben 0,0565 g Ag.

Berechnet für $C_{18}H_{33}O_4Ag$	Gefunden:
Prozente: Ag = 25,64	25,58

Ketooxystearinsäureaethylester

$C_{18}H_{33}O_4 . C_2H_5$

wird erhalten durch Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung der Ketooxystearinsäure bis zur Sättigung und längeres Stehenlassen der Lösung in einem verschlossenen Gefässe. Beim Abkühlen in einer Kältemischung scheidet sich der Ester als ein farbloses, schön krystallinisches Pulver, das bei 54,5° schmilzt und in Alkohol zwar etwas schwerer als die Ketooxystearinsäure, aber immer noch sehr leicht löslich ist. Er wird ebenfalls aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Der Ketooxystearinsäureaethylester wird auch erhalten, wenn man die oben erwähnte Lösung der Ricinstearolsäure in konzentrierter Schwefelsäure mit absolutem Alkohol versetzt und nach längerem Stehen in Wasser giesst. Die mit Bleichromat ausgeführte Verbrennung des Ketooxystearinsäureaethylesters, der nach letzterwähnter Methode dargestellt wurde, ergab folgendes Resultat:

0,2110 g Substanz gaben 0,2132 g H_2O
und 0,5422 g CO_2

Berechnet für $C_{20}H_{38}O_4$	Gefunden:
Prozente: C = 70,17	70,08
„ H = 11,11	11,22

Durch längere Einwirkung von Salzsäuregas auf die aethylalkoholische Lösung der Ketooxystearinsäure erhält man den an Stelle des Hydroxyls chlorierten

Monochlorketostearinsäureaethylester

$$CH_3(CH_2)_5CH\underset{Cl}{}CH_2CH_2CO(CH_2)_7COOC_2H_5$$

Aus verdünnter, alkoholischer Lösung krystallisiert derselbe in schönen, langen, durchsichtigen Nadeln vom Schmelzpunkt 38° und ist in Alkohol und Aether leicht löslich.

0,2102 g Substanz gaben 0,5143 g CO_2
und 0,2000 g H_2O

Berechnet für $C_{20}H_{37}O_3Cl$	Gefunden:
Prozente: C 66,5	66,7
„ H 10,26	10,5

Chlorbestimmung nach Carius:

0,2389 g Substanz gaben 0,0951 g Ag Cl

Berechnet für $C_{20}H_{37}O_3Cl$	Gefunden:
Prozente: Cl 9,85	9,84

Auch konzentrierte Schwefelsäure ergiebt bei längerer Einwirkung ausser dem Ketooxystearinsäureaethylester andere teils wasserlösliche, (wahrscheinlich sulfurierte), teils ölige Produkte.

Die Ketoacetoxylstearinsäure

$$CH_3(CH_2)_5CH\underset{OOCCH_3}{}CH_2.CH_2.CO(CH_2)_7COOH$$

wird erhalten, wenn man die Ketooxystearinsäure nach der Liebermann'schen Methode mittelst Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von entwässertem Natriumacetat durch längeres Kochen am Rückflusskühler acetyliert. Die erhaltene Lösung

wird mit Wasser versetzt und das ausgeschiedene ölige Acetylprodukt mit Aether aufgenommen. Die aetherische Lösung wird bis zum Aufhören der sauren Reaktion mit Wasser gewaschen, über Chlorcalium getrocknet und endlich im Vacuumexsiccator vom Aether befreit. Es hinterbleibt die Ketoacetoxylstearinsäure als ein schwach gelb gefärbtes, dickflüssiges Oel, das bei starkem Abkühlen zu einer krystallinischen Masse erstarrt und in Alkohol und Aether leicht löslich ist.

Zur Analyse wurde das Oel bei 105° bis zur Konstanz getrocknet. Verbrannt mit Bleichromat:

0,2175 g Substanz gaben 0,1912 g H_2O
und 0,5369 g CO_2

Berechnet für $C_{20}H_{36}O_5$	Gefunden:
Prozente: C = 67,41	67,32
„ H = 10,11	9,80

Ketooxystearinsäure und Hydroxylamin.

Ketoximoxystearinsäure

$C_{18}H_{34}O_3 . NOH$

bildet sich durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf in Soda gelöste Ketooxystearinsäure. Diese Darstellungsmethode erwies sich als die einzig anwendbare, da alle Bemühungen das Oxim in aetzendalkalischer Lösung, so durch andauerndes Kochen mit oder ohne Alkohol, wie auch durch Einschliessen in Röhren und längeres Erhitzen auf 150 bis 180° fehlschlugen. Im besten Falle wurden dabei nur geringe Mengen des Oxims neben unveränderter Ketooxystearinsäure erhalten. Die Verhältnisse liegen hier wesentlich anders als bei der Ketostearin- und Ketobehensäure, die in Sodalösung nur sehr schwer oximiert werden und erst beim Kochen mit kaustischen Alkalien und Hydroxylamin mit dem letzteren reagieren. Diese Verschiedenheit der Ketooxystearinsäure ist auf den Einfluss der Hydroxylgruppe zurückzuführen.

Der Gang der Operation gestaltet sich wie folgt:

Die molekularen Mengen der Ketooxystearinsäure und des salzsauren Hydroxylamins werden gesondert in den entsprechenden Mengen Soda gelöst, in der Kälte zusammengebracht und dann 2—3 Stunden gekocht. Die Reaktion verläuft nahezu quantitativ und kann als beendet angesehen werden, wenn einer Probe des Reaktionsgemisches durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure kein nachweisbares Hydroxylamin mehr entzogen wird. Die gebildete Seife wird in der Kälte mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Es scheidet sich die Ketoximoxystearinsäure als ein schwach gelb gefärbtes Oel aus. Sie wird mit Aether aufgenommen, von der wässerigen Schicht getrennt, wiederholt mit Wasser ausgewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Aus der trocknen, ätherischen Lösung hinterbleibt nach dem Verjagen des Aethers ein beinahe farbloses Oel, das auch durch längeres Abkühlen nur dickflüssiger, nicht aber vollständig fest wird. Es giebt eine starke Stickstoffreaktion; Hydroxylamin kann in ihm durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren und Versetzen des von der ausgeschiedenen Ketooxystearinsäure abfiltrierten und neutralisierten Auszuges mit Fehling'scher Lösung nachgewiesen werden. Die Ketoximoxystearinsäure ist in Wasser unlöslich, dagegen in allen organischen Lösungsmitteln ausserordentlich leicht löslich. Indem man von völlig reiner Ketooxystearinsäure ausgeht und einen Ueberschuss an Hydroxylamin anwendet, erhält man sie analysenrein. Wie oben auseinandergesetzt, muss in der öligen Ketoximsäure ein Gemisch zweier Stereoisomere angenommen werden, was natürlich auf das Ergebnis der Elementaranalyse ohne Einfluss ist.

Analyse der Ketoximoxystearinsäure:

0,2838 g Substanz gaben 0,2712 g H_2O
und 0,6780 g CO_2

Gefunden:

Prozente: C = 65,16
„ H = 10,61

N-Bestimmung nach Dumas:

0,2330 Ketoximoxystearinsäure gaben 9,4 cc. N bei 2° C. und 756 mm B.

Gefunden: N = 4,6 %.

Gefunden:		Berechnet für $C_{18}H_{35}O_4N$:
Prozente:	C = 65,16	C = 65,65
„	H = 10,61	H = 10,63
„	N = 4,6	N = 4,25

Die Ketoximoxystearinsäure ist gegen Säuren unbeständig, schon in der Kälte tritt bei längerer Einwirkung derselben eine teilweise Spaltung in Hydroxylamin und Ketooxystearinsäure ein; dies findet um so leichter in der Wärme statt. Auch die Beständigkeit gegen ätzende Alkalien ist im Unterschied zu der Ketoximstearinsäure und Ketoximbehensäure keine bedeutende, worauf schon oben mit Bezug auf den Einfluss der Hydroxylgruppe hingewiesen wurde. Mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr 4—6 Stunden auf 180° erhitzt, liefert sie in geringer Menge die gleichen Verbindungen, die bei ebensolcher Behandlung ihres Umlagerungsproduktes entstehen und weiter beschrieben werden. Der allergrösste Teil der Ketoximoxystearinsäure liefert dabei ein braunes, harziges Produkt.

Ketooxystearinsäure und Phenylhydrazin, Ketooxystearinsäurephenylhydrazid

$C_{17}H_{33}O_2 . CO . HN . NH . C_6H_5$.

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Ketooxystearinsäure war die Bildung eines Phenylhydrazons zu erwarten, wie das allgemein bei Ketonsäuren der Fall ist. Aber wie dies schon von Baruch bei der Untersuchung der Ketostearinsäure und Ketobehensäure beobachtet wurde, wirkt das Phenylhydrazin weder als freies noch als essigsaures auch beim stundenlangen Erhitzen in alkoholischer Lösung auf die Ketooxystearinsäure ein, was dadurch bewiesen wird, dass dieselbe nach der Operation unverändert zurückgewonnen

wird, dagegen durch Erhitzen der Ketooxystearinsäure mit freiem Phenylhydrazin im Oelbade auf 150° findet unter Ammoniakentwickelung eine Vereinigung derselben statt. Die Reaktion verläuft schnell. Die beim Erkalten erstarrende Reaktionsmasse wird in Aether gelöst, mit stark verdünnter Salzsäure bis zur vollständigen Entfernung des überschüssigen Phenylhydrazins gewaschen und nach Verjagen des Aethers mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert; das so erhaltene Ketooxystearinsäurephenylhydrazid zeigte den Schmelzpunkt 118,5.

Die Analysen beweisen, dass auch in diesem Falle ein den von Baruch erhaltenen Verbindungen analoges Säurehydrazid $C_{17} H_{33} O_2 . CONH . NH . C_6 H_5$ vorliegt und das nur ein Molekül Phenylhydrazin mit der Ketonsäure reagiert.

Analyse:

0,2135 g Substanz gaben 0,1912 g H_2O
und 0,2135 g CO_2

0,1942 g Substanz gaben 12,9 cc. N bei 27° C
und 761 mm B = 7,20 %.

Berechnet für $C_{24} H_{40} N_2 O_3$		Gefunden:
Prozente:	C = 71,28	71,18
„	H = 9,901	9,95
„	N = 6,93	7,20

Umlagerung der Ketoximoxystearinsäure.

Der Vorgang der Umlagerung der Oxime in substituierte Säureamide, die sogenannte Beckmann'sche Umlagerung, hat bekanntlich bei der Untersuchung von Oximidoverbindungen fetter und aromatischer Aldehyde und Ketone betreffs ihrer räumlichen Konfiguration sehr gewichtige Dienste geleistet und konnte deshalb umsomehr als Mittel zur Konstitutionsbestimmung komplizierter dem Orte der Carbonylgruppe nach unbekannter Ketonverbindungen benutzt werden. Dies ist auch thatsächlich mit bestem Erfolge bei den von Holt und Baruch durch Wasseranlagerung an die ungesättigten Säuren der Propiol- resp. Stearolsäurereihe dargestellten Ketonsäuren geschehen und zwar selbstverständlich

durch Vermittelung der Oxime dieser Verbindungen. Als ein mit Leichtigkeit die Umlagerung hervorrufendes Agens erwies sich in diesem Falle konzentrierte Schwefelsäure. Es wurde folgendermassen verfahren: die trockne Ketoximsäure wurde nach und nach in der 4—5 fachen Menge reiner, konzentrierter Schwefelsäure gelöst, die entstandene Lösung eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und in eine grosse Menge kalten Wassers eingegossen. Das Umlagerungsprodukt schied sich dabei anfangs als ein Oel aus, das allmählig zu einer festen Masse wurde. Nach vollständigem Auswaschen wurde dieselbe in Eisessig gelöst und aus diesem Lösungsmittel umkrystallisiert. Man erhielt auf diese Weise sogar bei der Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure in der Wärme aus der Ketoximstearinsäure und Ketoximbehensäure wohlcharakterisierte, krystallinische Umlagerungsprodukte, die zwar als Gemische der sich bildenden Strukturisomeren einen unscharfen Schmelzpunkt zeigten, aber dessen ungeachtet zur weiterfolgenden hydrolitischen Spaltung vollends geeignet waren. Die gleiche Methode auf das Oxim der Ketooxystearinsäure angewandt versagte vollständig. Es war vorauszusehen, dass auch hier, wie ich es schon bei der Darstellung der Ketooxystearinsäure erfahren, die Wirkung konzentrierter Schwefelsäure in der Wärme nur störend sein kann. Hier wie dort ist auch thatsächlich eine weitere Veränderung eingetreten. Es bildeten sich teils wasserlösliche, schwefelhaltige Produkte, die höchstwahrscheinlich ihr Entstehen der Sulfurierung an dem Hydroxyl verdanken, teils unerquickliche, schwarze Harze. Alle Vorsichtsmassregeln, wie kurzandauernde Einwirkung der Schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen, Eingiessen des Reaktionsgemisches in Eiswasser, Sodalösung etc., endlich Einwirkung der Schwefelsäure auf die absolut ätherische Lösung der Oximsäure, vermögen wenig an dem ungünstigen Gang der Reaktion zu ändern. Es wurden zwar in diesen Fällen beim Eingiessen des Reaktionsgemisches in Wasser feste Körper erhalten, aber dieselben zeigten nur einen geringen Stick-

stoffgehalt und bestanden grösstenteils aus rückgebildeter Ketooxystearinsäure. Dass dies der Fall war, zeigte ihr Schmelzpunkt nach zweimaligem Umkrystallisieren, wie auch die sehr bedeutende Hydroxylaminreaktion der sauren Flüssigkeit und der Waschwässer. Es ist daraus zu folgern, dass konzentrierte Schwefelsäure schon in der Kälte die Oximsäure auf einfachste Weise unter Rückbildung der Ketonsäure spaltet, in der Wärme aber tritt zu dieser unerwünschten Wirkung noch die der Sulfurierung und intramolekularen Wasserabspaltung hinzu. Indem ich auf die genannten Versuche ohne Aussicht auf günstige Lösung eine geraume Zeit verwendet habe, glaubte ich die Umlagerung überhaupt umgehen zu können und die im Vorhergehenden erwähnte Spaltung der Ketoximoxystearinsäure selbst, durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 180 — 200° zur Konstitutionsbestimmung verwenden zu dürfen. Von dieser Absicht bin ich aber bald zurückgekommen und zwar wegen des unquantitativen Verlaufs dieser Spaltung. Nicht einmal der dreissigste Teil der Oximsäure wurde an Spaltungsprodukten erhalten und das meiste war ein in Wasser unlösliches, dagegen in Alkalien lösliches Oel von tiefbrauner Farbe. Es wurde deshalb, nachdem die Anwendung konzentrierter Schwefelsäure und rauchender Salzsäure als ausgeschlossen zu betrachten war, eine ganze Reihe von Versuchen gemacht, andere umlagernde Mittel in Anwendung zu bringen. Ein oft gebrauchtes ist das Salzsäuregas, das in die absolut ätherische Lösung der Oxime eingeleitet wird. In unserem Falle führte es aber, ebenso wie die Schwefelsäure, zur Abspaltung des Hydroxylamins. Das gleiche geschah auch bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf in Aether oder Eisessig gelöste Ketoximoxystearinsäure. Das abgespaltene Hydroxylamin ging beim Eingiessen des Reaktionsgemisches in Wasser in das letztere über, die regenerierte Ketooxystearinsäure wurde aber während der Reaktion acetyliert und schied sich als ein stickstofffreier, krystallinischer Niederschlag ab, der nach dem Umkrystallisieren aus

Alkohol den Schmelzpunkt 43° zeigte und bei der Elementaranalyse folgende Zahlen gab:

0,1745 g Substanz gaben 0,1575 g H_2O
und 0,4106 g CO_2

Berechnet f. $C_{20}H_{38}O_6$ Ketoacetoxylstearinsäure + 1 Mol H_2O		Gefunden:
Prozente:	C = 64,17	64,12
„	H = 10,16	10,03

Beim Erhitzen verliert dieser Körper an Gewicht und wird dauernd flüssig, was für die angenommene Zusammensetzung spricht. Als ein weiteres Mittel, das in vielen Fällen zur Umlagerung der Oxime Anwendung fand, wurde Phosphorpentoxyd benutzt. In der Kälte wirkt dasselbe in einem anderen Sinne ein und zwar höchst wahrscheinlich unter Bildung eines dem Acetylprodukt analogen, in Aether sehr schwer löslichen Phosphorsäureesters, der beim Erhitzen mit verdünnten Säuren Hydroxylamin abspaltet. In der Wärme wirkt auch Phosphorpentoxyd im gleichen Sinne wie die Schwefelsäure, Salzsäure und Essigsäureanhydrid ein.

Die Umlagerung der Ketoximsäure konnte aber nach Misslingen aller früheren Versuche durch Anwendung der ältesten und mit bestem Erfolge bei den niedrigmolekularen Oximen und Oximsäuren von Hantzsch, Miolatti und Werner benutzten Methode durchgeführt werden.

Phosphorpentachlorid in absolut ätherischer Lösung des Oxims bewirkt den erwünschten Ortswechsel der einzelnen Atome, obwohl gerade in unserem Falle schwer zu vermuten war, dass diese Arbeitsweise zum Ziele führen wird, weil hier dem Phosphorpentachlorid nicht einzig für die katalytische umlagernde, aber auch für eine sehr energische, von grosser Salzsäureentwickelung begleitete wasserentziehende und chlorierende Wirkung Gelegenheit geboten wird. Die Reaktion zwischen Phosphorpentachlorid und Ricinölsäure führt nämlich nach Ulrich zum Säurechlorid einer Monochlorölsäure $C_{17}H_{32}Cl \cdot COCl$. Der gleiche Prozess muss mit

der Ketoximoxystearinsäure vor sich gehen und ebenfalls von grosser Salzsäureentwickelung begleitet sein, denn die drei in derselben enthaltenen Hydroxylgruppen, die alkoholische der Ricinölsäure und diejenigen des Oximidrestes und der Carboxylgruppe reagieren mit dem Phosphorpentachlorid im Sinne folgender Gleichung:

$$PCl_5 + ROH = POCl_3 + HCl + RCl.$$

Die von drei Quellen stammende, also bedeutende Salzsäureentwickelung sollte voraussichtlich nicht ohne Abspaltung von Hydroxylamin aus der Ketoximoxystearinsäure verlaufen. Der Versuch lehrte aber, dass dies nicht der Fall ist. Weder in der sauren, phosphorsäure- und salzsäurehaltigen Flüssigkeit, die beim Eingiessen des Reaktionsgemisches in Wasser entsteht, noch in dem bei dieser Gelegenheit sich als Oel ausscheidendem Umlagerungsprodukte konnte Hydroxylamin nachgewiesen werden, dagegen gab dies letztere auch nach vollständigem Auswaschen eine deutliche Stickstoffreaktion, was den Verlauf des Vorgangs im gewünschten Sinne bekundete.

Es wurde in folgender Weise gearbeitet:

In eine verdünnte, absolut ätherische Lösung der Ketoximoxystearinsäure wurden in der Kälte auf je 1 Molekül derselben mehr als 3 Moleküle Phosphorpentachlorid nach und nach hineingegeben. Das Phosphorpentachlorid löst sich ziemlich rasch unter Salzsäuregasentwickelung und Erwärmung, welch letztere man durch Kühlung zu verhindern sucht. Die letzten, die berechnete Menge überschreitenden Anteile von PCl_5 bleiben ungelöst. Die anfangs schwach gelb gefärbte ätherische Lösung wird dunkelbraun und stösst Salzsäuredämpfe aus. Sie wird von dem am Boden des Gefässes bleibenden Ueberschuss des Phosphorpentachlorids auf Eisstücke abgegossen, wobei eine stürmische, von Salzsäureentwickelung begleitete Reaktion stattfindet. Das Eis schmilzt durch die Reaktionswärme und es entstehen zwei Schichten: in die wässerige geht die Salzsäure und die Phosphorsäure über, in die ätherische

das Umlagerungsprodukt respektive seine Chlorsubstitutionsprodukte. Die beiden Schichten werden im Scheidetrichter getrennt, die wässerige entfernt und die ätherische wiederholt bis zur vollständigen Entsäuerung mit Wasser ausgeschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und durch Verdunsten des Aethers zur Analyse vorbereitet. Es hinterbleibt ein gelbbraunes, durchsichtiges Oel, das bei längerem Stehen zu einer halbfesten zähen Masse wird, wie schon erwähnt eine deutliche Stickstoffreaktion giebt, aber beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren kein Hydroxylamin abspaltet. Dasselbe enthält eine bedeutende Menge Chlor, das sich durch fortgesetztes Waschen mit Wasser nicht entfernen lässt.

Analyse des chlorhaltigen Umlagerungsproduktes.

Stickstoffbestimmung nach Dumas.

0,1530 g Substanz gaben 3,65 cc. N bei 18° C. und 752 mm B.

Gefunden: N = 2,74%.

Berechnet für $C_{18}H_{34}O_3ClN$: N = 4,03%

„ „ $C_{18}H_{33}O_2Cl_2N$: N = 3,82%

„ „ $C_{18}H_{32}OCl_3N$: N = 3,6%

Cl-Bestimmung nach Carius.

0,2710 g Substanz gaben 0,1502 g AgCl.

Gefunden: Cl = 13,704%.

Berechnet für $C_{18}H_{34}O_3ClN$: Cl = 10,2%

„ „ $C_{18}H_{33}O_2Cl_2N$: Cl = 19,4%.

Die Zahlen beweisen zwar, dass ein chlorhaltiges Umlagerungsprodukt vorliegt, stimmen aber für keine der drei möglichen Verbindungsformen. Der Stickstoffgehalt ist ein für alle Fälle zu geringer, der Chlorgehalt nähert sich am meisten dem für das ein Atom Chlor enthaltende Umlagerungsprodukt $C_{18}H_{34}O_3ClN$ berechneten. Dieses Resultat findet seine Erklärung in folgendem:

Oben ist erwähnt, dass das Reaktionsgemisch, welches durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die absolut ätherische Lösung der Ketoximoxystearinsäure entsteht, auf Eis gegossen wird und dass die dabei entstehende saure, wässerige Flüssigkeit keine Hydroxylaminreaktion giebt. Dieselbe Flüssigkeit entwickelt aber beim Versetzen mit Kalilauge schon in der Kälte und noch deutlicher beim Erwärmen ein durch Geruch, wie auch Nebelbildung mit Salzsäure nachweisbares Amin. Ein solches wird stets bei der Spaltung der aus Oximen durch Umlagerung entstehenden substituierten Säureamide erhalten. Das Phosphorpentachlorid hat also gleichzeitig mit der Umlagerung eine teilweise Spaltung der gebildeten Umlagerungsprodukte bewirkt. Ein solcher Vorgang tritt regelmässig und sogar quantitativ bei niederen Ketoximen und Aldoximen ein, bei höhermolekularen nur teilweise und wird wohl der hydrolitischen Wirkung der sich entwickelnder Salzsäure zuzuschreiben sein. Die entstehenden Spaltungsprodukte sind die basischen in saurem Wasser löslichen stickstoffhaltigen Aminoverbindungen und die sauren darin unlöslichen stickstofffreien Carbonsäuren. Diese letzteren, als noch im Gegensatz zu den ersteren ätherlöslich, sind bei dem chlorhaltigen Umlagerungsprodukte geblieben, während die ersten in die saure Flüssigkeit übergehen. Dadurch musste natürlich der N-Gehalt des Umlagerungsproduktes herabgedrückt werden, was mit dem Ergebnis der Analyse übereinstimmt. Was den Chlorgehalt betrifft, so ist es wohl anzunehmen, dass derselbe durch Beimischung der chlorierten sauren Spaltungsprodukte von den erwarteten 10,2% auf 13,7% erhöht wurde. Danach würde mit gewisser Wahrscheinlichkeit für das auf beschriebene Weise erhaltene chlorhaltige Umlagerungsprodukt, wenn man von der Beimischung der Spaltungsprodukte absieht, die Zusammensetzung $C_{18}H_{34}O_3ClN$ d. h. eines an der Stelle des Hydroxyls chlorierten Umlagerungsproduktes der Ketoximoxystearinsäure folgen. Wie schon einmal erwähnt, gelingt es nicht durch fortgesetztes Waschen mit Wasser dem in

Aether gelösten chlorhaltigen Umlagerungsprodukte den Chlorgehalt vollständig zu entziehen. Sein Verhalten in dieser Beziehung ist das eines hochmolekularen Alkyl resp. Acylchlorides, es wurden deshalb zu diesem Zwecke die energischeren Chlorentziehungsmittel, die Alkalihydrate, anzuwenden versucht. Dieselben lösen das Umlagerungsprodukt zu einer tiefbraunen, seifenartig schäumenden Lösung. Durch verdünnte Salpetersäure wurde aus dieser die freie Säure ausgeschieden, mit Aether aufgenommen und nunmehr bis zur vollständigen Entfernung des gebildeten Kochsalzes mit Wasser ausgewaschen. Um sie von den vermuteten Beimischungen der stickstofffreien Carbonsäuren zu befreien, wurde sie der Destillation im Wasserdampfstrome — der die Monokarbonsäure mitreisst — unterworfen und zuletzt wiederholt mit heissem Wasser ausgewaschen. Dies letztere löst die in grossen Mengen Wassers lösliche Dicarbonsäure. Das nach diesen Operationen zurückbleibende Oel ist aber immer noch chlorhaltig und die mit ihm ausgeführte N-Bestimmung ergab:

0,2470 g Substanz gaben 5 cc. N bei 17° C und 754,3 B.
N = 2,238%

also ein keineswegs besseres Resultat als die mit dem ersten Produkte ausgeführte[1]).

Der Chlorgehalt der so erhaltenen Umlagerungsprodukte, der keineswegs erwünscht war, konnte aber voraussichtlich keinen wesentlichen Einfluss auf die noch vorzunehmende hydrolitische Spaltung ausüben und deshalb habe ich vorläufig von einer vollständigen Entchlorung und Reindarstellung des chlorfreien Umlagerungsproduktes Abstand genommen. Das chlorhaltige Umlagerungsprodukt ist in Alkohol leicht, in Aether viel schwerer löslich. Mit verdünnten Säuren erhitzt erleidet es keine Veränderung, wodurch es sich von der Ketoximoxystearinsäure wesent-

[1]) Es bliebe noch die entchlorende Wirkung des Silberoxyds zu versuchen, leider konnte dies aber vor Abschluss der Arbeit noch nicht ausgeführt werden.

lich unterscheidet. Nach der Theorie von Hantzsch und analog wie bei der Ketoximbehen- und Ketoximstearinsäure muss es aus einem Gemische zweier strukturisomerer, substituierter Säureamide bestehen

$$CH_3(CH_2)_5\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}.CH_2 - CH_2\,CONH\,(CH_2)_7\,COOH\,^1)$$

Chlordecylamino 8 octansäure

und

$$CH_3(CH_2)_5\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}.CH_2.CH_2\,NH\,CO\,(CH_2)_7\,COOH\,^2)$$

Chlornonylamino n. heptandicarbonsäure

Das chlorfreie Umlagerungsprodukt würde aus folgenden isomeren Verbindungen bestehen:

$$CH_3(CH_2)_5\underset{\underset{OH}{|}}{CH}.CH_2.CH_2.CONH\,(CH_2)_7\,COOH$$

Oxydecylamin 8 octansäure

und

$$CH_3(CH_2)_5\underset{\underset{OH}{|}}{CH}\,CH_2\,CH_2\,NH\,CO\,(CH_2)_7\,COOH$$

Oxynonylaminheptandicarbonsäure.

Mit dem chlorhaltigen Umlagerungsprodukte wurde nun die letzte geplante Operation — die hydrolitische Spaltung vorgenommen und zwar folgendermassen:

Das ölige Produkt, das in ätherischer Lösung über Chlorcalcium getrocknet war und nach dem Abdestillieren des Aethers zurückblieb, wurde mit einer etwa 6-10 fachen Menge rauchender Salzsäure vom spec. Gewicht 1,19 in zugeschmolzenen Röhren während 12 Stunden einer Temperatur von 180 — 200° unterworfen. Der teils aus einer gelben, sauren Flüssigkeit, teils aus einem braunen Oele bestehende Inhalt der Röhren wurde in einen Rundkolben ge-

[1]) Diese Formeln folgen aus den erhaltenen Spaltungsprodukten, die weiter beschrieben werden.

[2]) Die Trennung derselben ist noch nicht ausgeführt worden.

bracht und im Wasserdampfstrome destilliert. Hierbei geht ein öliges, unangenehm seifenartig riechendes Destillat über. Dasselbe erwies sich als identisch mit dem von Fittig und Schneegans erhaltenen γ Lacton der Oxydecylsäure

$$CH_3\,(CH_2)_5\,.\,CH\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CO$$
$$O$$

Um dasselbe von etwaigen vom Wasserdampfe mitgerissenen Verunreinigungen zu befreien, wurde das wässerige Destillat mit Salzsäure versetzt und das ausgeschiedene Oel mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser ausgeschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und filtriert. Das nach dem Verjagen des Aethers im Vacuumexsiccator zurückbleibende Lacton ergab folgende Zahlen bei der Elementaranalyse:

0,1856 g Substanz gaben 0,1761 g H_2O
und 0,4436 g CO_2

Berechnet für Decyllacton $C_{10}H_{18}O_2$		Gefunden:
Prozente:	C = 70,58	65,13
„	H = 10,58	10,54

dagegen für die Oxydecylsäure $C_{10}H_{20}O_3$:

C = 63,83 %
H = 10,64 %

Aus diesen Zahlen wurde geschlossen, dass in dem Destillate ein Gemisch von Lacton mit der Oxysäure vorliegt und dass diese letztere, ungeachtet des grossen Bestrebens in das Lacton überzugehen, als solche vom Wasserdampfe mitgerissen wurde. Das analysierte Gemisch wurde deshalb einer fraktionierten Destillation unterworfen. Das ungefähr bei 280° Uebergehende aufgefangen und auf beschriebene Weise zur Analyse vorbereitet. Die diesmal erhaltenen Zahlen nähern sich schon bedeutend denjenigen, die für das Decyllacton erforderlich sind.

I. 0,2499 g Substanz gaben 0,2414 g H_2O und 0,6280 g CO_2
II. 0,2150 g „ „ 0,2066 g H_2O „ 0,5518 g CO_2

Berechnet für Decyllacton $C_{10}H_{18}O_2$		Gefunden: I	II
Prozente:	C = 70,58	68,50	70,00
„	H = 10,58	10,70	10,67

Um scharfe Zahlen zu erhalten, wurde die Destillation des Lactons für sich nochmals vorgenommen. Der bei 281—282° übergehende Anteil wurde im Vacuumexsiccator bis zur Gewichtskonstanz gehalten und der Analyse unterworfen.

0,2257 g Substanz gaben 0,2169 g H_2O
und 0,5836 g CO_2

Berechnet für $C_{10}H_{18}O_2$	Gefunden:
Prozente: C = 70,58	70,51
„ H = 10,58	10,67

Die freie Oxydecylsäure

$$CH_3(CH_2)_5CH(OH).CH_2.CH_2COOH$$

wurde nach den Angaben von Fittig l. c. auf folgende Weise dargestellt. Das Lacton wurde mit einer Lösung von Barythydrat gekocht; die Lösung des Bariumsalzes unter Kühlung mit der unzureichenden Menge Salzsäure versetzt und schnell ausgeäthert; die ätherische Lösung der Oxydecylsäure wurde so rasch als möglich im Vacuumexsiccator vom Aether befreit und nach eintägigem Stehen im Exsiccator analysiert. Ihrer Neigung zur Rückverwandlung in das Lacton sind die etwas zu hohen Analysenzahlen zuzuschreiben.

0,1865 g Substanz gaben 0,1841 g H_2O
und 0,4408 g CO_2

Berechnet für $C_{10}H_{20}O_3$	Gefunden:
Prozente: C = 63,83	64,46
„ H = 10,64	10,97

Nachdem aus dem Spaltungsgemische das Dekalacton entfernt ist, wird der flüssige Teil des Rückstandes, der die drei übrigen Spaltungsprodukte in Lösung enthält, von dem am Boden befindlichen braunen, harzigen Oele abgegossen, filtriert, mit einem Ueberschusse von Natron versetzt und weiter im Wasserdampfstrome destilliert. Mit den Wasserdämpfen geht ein ammoniakalisch riechendes, alkalisch reagie-

rendes Produkt über, das sich in dem kondensierten Wasser auflöst und demselben nur schwer durch Aether entzogen wird. In Berührung mit Salzsäuredämpfen raucht die Lösung und beim Zusatz von Salzsäure verschwindet ihre alkalische Reaktion. Beim Abdampfen der so erhaltenen sauren Lösung des Amins zur Trockne hinterbleibt sein weisses, zerfliessliches, salzsaures Salz.

Platindoppelsalz des α Hexyltrimethylenimins.

In nicht zu verdünnter wässeriger Lösung giebt das letztere mit Platinchlorid ein gelbes, in kaltem Wasser und Alkohol ziemlich schwer lösliches Platindoppelsalz. Bei 70° getrocknet ergab dasselbe folgende Zahlen:

I. 0,2604 g Substanz gaben 0,3054 g CO_2 und 0,1534 g H_2O
II. 0,2871 g „ „ 0,3297 g CO_2 „ 0,1500 g H_2O
III. 0,1910 g „ „ 0,0540 Pt.

Berechnet für $C_{18}H_{40}Cl_6N_2Pt$		Gefunden:	I	II	III
Prozente:	C = 31,24		31,98	31,31	—
„	H 5,75		6,55	5,80	—
„	Pt = 28,12		—	—	28,3

Wie die Zahlen zeigen, wurde nicht das angesichts der Bildung des γ Dekalactons erwartete Oxymonylamin

$$CH_3(CH_2)_5CH.CH_2.CH_2.NH_2$$
$$OH$$

sondern sein Anhydrid, ein cyklisches Imin, von der Konstitution

$$CH_3(CH_2)_5CH.CH_2.CH_2$$
$$NH$$

das α Hexyltrimethylimin erhalten. Das freie Imin wurde dargestellt durch Einwirkung festen Kali's auf die konzentrierte wässerige Lösung des salzsauren Salzes und Ausäthern. Die erhaltenen Mengen dieses sehr hygroskopischen Körpers reichten aber leider nicht aus zu einer für die Analyse

erforderlichen Reinigung desselben, aber die mit ihm ausgeführten Isonitril- und Senfölreaktionen, die ein negatives Resultat ergaben, sowie seine Löslichkeit in Wasser und Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen, eine Eigenschaft, die den Oxyaminen abgeht, bestätigten die durch die Analyse des Platindoppelsalzes bekundete Konstitution dieses Spaltungsproduktes. Da die Bildung eines ungesättigten Amins von der Formel

$$CH_3\,(CH_2)_5\,CH{=}CH\,CH_2\,NH_2$$

ebenfalls nicht ausgeschlossen war, so wurde das Imin auch auf die Entfärbungsfähigkeit einer Bromlösung geprüft. Diese Probe ergab ein negatives Resultat, was die erste Annahme noch bekräftigt. Mit Jodwismuthkaliumlösung giebt die neutrale wässerige Lösung des salzsauren Salzes einen ziegelrothen Niederschlag, wodurch sich wieder die Imine von den Aminen im allgemeinen unterscheiden. Wie schon oben erwähnt, musste in dem zur Spaltung verwendeten Umlagerungsprodukte ein Gemisch folgender chlorierter Verbindungen angenommen werden

$$CH_3\,(CH_2)_5\,\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CO\,NH\,(CH_2)_7\,CO_2\,H$$

und

$$CH_3\,(CH_2)_5\,\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,NH\,CO\,(CH_2)_7\,CO_2\,H$$

und die primär gebildeten Spaltungsprodukte müssten dann sein:

$$CH_3\,(CH_2)_5\,\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}\,.\,(CH_2)_2\,.\,COOH \qquad NH_2\,(CH_2)_7\,COOH$$

γ Chlordecylsäure — 8 Aminooctansäure

$$CH_3\,(CH_2)_5\,\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}\,.\,CH_2\,CH_2\,NH_2 \qquad COOH\,(CH_2)_7\,COOH$$

γ Chlornonylamin — n Heptandicarbonsäure.

Die zwei links geschriebenen Verbindungen sind eine γ chlorierte Monobarbonsäure und ein γ chloriertes Amin und

derartige Verbindungen, wie durch die Arbeiten Fittigs, Ladenburgs und Gabriels bekannt, mit grösster Leichtigkeit durch Salzsäureabspaltung die entsprechenden Lactone resp. Imine liefern, in unserem Falle also das γ Dekalacton und das α Hexyltrimethylenimin.

An diesem Ergebnis würde auch in dem Falle wenig geändert, wenn das Umlagerungsprodukt der Ketoximoxystearinsäure chlorfrei zur Spaltung angewendet wäre. Es würden sich dann die den chlorierten entsprechenden hydroxylierten Verbindungen bilden, die schon im allgemeinen und besonders leicht bei denjenigen Versuchsbedingungen, die zur Trennung der einzelnen Spaltungsprodukte in Anwendung kamen, in folgender Weise Wasser abspalten:

$$CH_3\,(CH_2)_5\,CH\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,COOH$$

$$OH$$

γ Oxydecylsäure =

$$H_2O + CH_3\,(CH_2)_5\,CH\,CH_2\,CH_2\,CO$$

γ Dekalacton

und

$$CH_3\,(CH_2)_5\,CH\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,NH_2 =$$

$$OH$$

γ Oxynonylamin

$$H_2O + CH_3\,(CH_2)_5\,CH\,.\,CH_2\,.\,CH_2$$

$$NH$$

α Hexyltrimethylenimin und somit die gleichen Endprodukte wie oben liefern würden.

n-Heptandicarbonsäure (Azelaïnsäure)

$$CO_2\,H\,(CH_2)_7\,CO_2\,H$$

In dem Destillationsrückstande bleiben nach dem Abdestillieren des α Hexyltrimethylenimins die Natriumsalze der noch erwarteten Spaltungsprodukte der n-Heptandicarbonsäure und der 8 Aminooctansäure in Lösung. Engt man die Lösung ein und versetzt sie mit Salzsäure, so fallen blättrige, weisse Krystalle aus, die nach wiederholtem Umkrystallisieren

aus heissem Wasser den Schmp. 107—108° zeigen. Alle Eigenschaften, wie z. B. die Nichtfällbarkeit durch eine Chlorcalciumlösung in der Kälte, dagegen Eintritt der Fällung beim Erhitzen, Schwerlöslichkeit in kaltem und Leichtlöslichkeit in heissem Wasser, ziemliche Löslichkeit in Aether, sowie die Analysen der freien Säure und ihrer Silber- und Bariumsalze zeigten, dass dieselbe die n-Heptandicarbonsäure, die Azelaïnsäure, ist, welche zuerst von Laurent im Jahre 1837 durch Oxydation des Wachses erhalten und sehr eingehend von Arppe untersucht worden ist.

0,2045 g Substanz gaben 0,4230 g CO_2
und 0,1690 g H_2O

Berechnet für $C_9H_{16}O_4$	Gefunden:
Prozente: C = 57,44	57,20
„ H = 8,51	8,85

Silbersalz der n-Heptandicarbonsäure

$Ag\,CO_2\,(CH_2)_7\,CO_2\,Ag$

wird durch Fällen der heissen, wässerigen Lösung der Säure mittelst Silbernitratlösung als ein weisser, lichtunbeständiger Niederschlag erhalten. Derselbe wurde vollständig mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen und bei 70° getrocknet.

0,1215 g Substanz gaben 0,0650 g Ag

Berechnet für $C_9H_{14}Ag_2O_4$	Gefunden:
Prozente: Ag = 53,7	53,5

Bariumsalz der n-Heptandicarbonsäure

$$CO_2\,(CH_2)_7\,CO_2$$
$$\diagdown\!\!\diagup Ba \diagdown\!\!\diagup$$

wird erhalten durch Fällen der ammoniakalischen Lösung der Azelaïnsäure mittelst Chlorbarium. Dasselbe ist ein weisses, amorphes in Wasser unlösliches Pulver. Für die Analyse wurde es bei 120° getrocknet. Die Bariumbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,1520 g Substanz gaben 0,1090 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_9H_{14}BaO_4$	Gefunden:
Prozente: Ba = 42,41	42,16

Die meiste im Spaltungsgemische enthaltene Azelaïnsäure lässt sich durch Krystallisation aus der wässerigen, sauren Lösung gewinnen, ihrer Wasserlöslichkeit wegen bleibt aber eine kleine Menge derselben neben dem salzsauren Salz des letzten Spaltungsproduktes, der 8 Aminooctansäure, und neben Kochsalz in Lösung. Zur Entfernung der letzten Anteile der Azelainsäure schüttelt man die Lösung mit viel Aether, der diese letzteren aufnimmt. Die zurückbleibende wässerige Lösung hinterlässt nach dem Abdampfen Kochsalz und das salzsaure Salz der 8 Aminooctansäure. Durch Digerieren mit absolutem Alkohol wird das letztere aufgelöst und auf diese Weise vom Kochsalz getrennt. Die alkoholische Lösung hinterlässt nach dem Abdampfen das salzsaure Salz als ein weisses, in Wasser leicht, in Alkohol und Aether schwer lösliches Pulver, das nach wiederholtem Umkrystallisieren den Schmp. 147° besitzt.

0,1852 g Substanz gaben 0,1353 g Ag Cl

Berechnet für $C_8H_{18}NO_2Cl$	Gefunden:
Prozente: Cl 18,16	18,08

In wässeriger Lösung mit Silberoxyd gekocht liefert es Chlorsilber und das in heissem Wasser lösliche Silbersalz der Aminosäure. Beim Erkalten der so erhaltenen wässerigen Lösung krystallisiert es in weissen, unbeständigen Krystallen, die abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen bei 100° getrocknet wurden.

Silberbestimmung:

0,2020 g Substanz gaben 0,1087 g Ag Cl

Berechnet für $C_8H_{16}NO_2Ag$	Gefunden:
Prozente: Ag=40,60	40,49

Zur Darstellung der freien Aminosäure wurde das Silbersalz derselben unter Wasser suspendiert und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach Abfiltrieren des gefällten Silbersulfides und Eindampfen des Filtrats hinterbleibt die Aminosäure als ein weisser, krystallinischer Körper vom Schmp. 176°. Die Säure ist in kaltem Wasser und Alkohol ziemlich, in heissem Wasser leicht löslich.

In Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid versetzt giebt sie ein gelbes, in Wasser und Alkohol schwer lösliches Platindoppelsalz, das bei 70° getrocknet bei der Analyse folgende Zahlen ergab.

0,1632 g Substanz gaben 0,0437 g Pt
0,0980 g „ „ 0,0150 g Ag Cl
0,2887 g „ „ 0,2797 g CO_2
und 0,1348 g H_2O

Berechnet für: $C_{16} H_{36} Cl_6 N_2 Pt O_4$	Gefunden:
Prozente: C = 26,40	26,39
„ H = 4,96	5,18
„ Cl = 29,28	29,02
„ Pt = 26,71	26,60

Der Aethylester der 8 Aminooctansäure giebt die für Aminosäureester charakteristische Diazoreaktion, die in folgender Weise ausgeführt wurde. Der durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Aminosäure erhaltene und durch wiederholtes Eindampfen mit Alkohol von Salzsäure befreite Aethylester wird mit Aether überschichtet und mit wenigen Tropfen einer konzentrierten Natriumnitritlösung versetzt. Nach dem Abdunsten des Aethers hinterbleibt ein Oel, das mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt lebhaft Stickstoffgas entwickelt.

Die Aminosäure und besonders ihr Ester besitzen einen scharf bitteren Geschmack.

Aus den erhaltenen vier Spaltungsprodukten:

$CH_3 (CH_2)_5 CH\ CH_2 . CH_2\ CO$
O
γ Dekalacton

$NH_2 (CH_2)_7 COOH$
8 Aminooctansäure

$CH_3 (CH_2)_5 CH . CH_2 . CH_2$
NH
α Hexyltrimethylenimin

und $COOH (CH_2)_7 COOH$
Azelaïnsäure

folgen für die zwei stukturisomeren Umlagerungsprodukte die Konstitutionsformeln:

$$CH_3 (CH_2)_5 CH . CH_2 : CH_2 . CO\,NH (CH_2)_7 COOH$$

$$\text{und} \quad CH_3 (CH_2)_5 \underset{OH}{CH} . CH_2 . CH_2 . NH\,CO (CH_2)_7 COOH$$

und somit für die zwei stereoisomeren Ketoximoxystearinsäuren, aus denen sie durch Austausch des Hydroxyls gegen das nächstliegende Radikal und darauf folgende Wanderung des Wasserstoffatoms sich als entstanden gedacht werden müssen (Hantzsch)[1]), die räumlichen Formeln:

$$CH_3 (CH_2)_5 \underset{OH}{CH} . CH_2 . CH_2 . C (CH_2)_7 CO_2 H$$

$$\text{und} \quad CH_3 (CH_2)_5 \underset{OH}{CH} . CH_2 . CH_2 . \underset{HON}{C} . (CH_2)_7 CO_2 H$$

in denen die NOH und OH Gruppen in der zur Ringschliessung begünstigten 1 . 4 Stellung sich befinden. In dieser Thatsache glaubte ich vor allem den Grund für das so verschiedene Verhalten der Ketoximoxystearinsäure und der Ketoximstearinsäure gegen umlagernde Mittel zu finden und zugleich als Beweis für die gefundene Konstitution verwerten zu können. Von diesem Gesichtspunkte aus würde sich aber auch der unquantitative Verlauf der Spaltung des Umlagerungsproduktes erklären lassen. Die folgenden Versuche haben auch thatsächlich eine Bestätigung dieser Spekulation geliefert.

Versuch I.

Erhitzt man die Ketoximoxystearinsäure für sich in einem Fraktionierkölbchen, so findet schon bei einer Temperaturerhöhung auf etwa 150° ein plötzliches Braunwerden der Flüssigkeit, starkes Aufschäumen und Gasentwickelung statt. Anfangs entweicht eine geringe Menge Wasser und ein stark ammoniakalisch riechendes, leichtflüchtiges Produkt, dessen Dampf einem mit Salzsäure be-

[1]) Ber. XXIV, 13, XXVI, 15.

feuchteten Fichtenspahn schön rot färbt. Bei gesteigerter Temperaturerhöhung wird der Kolbeninhalt noch dunkler, zähflüssig, aber die Gasentwickelung ist nur unbedeutend. Erst bei einer sehr hohen (über 360° liegenden) Temperatur entwickelt sich ein schwerer, gelbgefärbter Dampf, der sich zu einer gelben, dickflüssigen, widrig nach Tieröl riechenden Flüssigkeit kondensiert, und färben ebenfalls einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn viel dunkler als das erste Destillat, aber nicht minder charakteristisch. Dies Verhalten weist darauf hin, dass die gebildeten Körper Pyrrolabkömmlinge sind und zwar der erste ein einfacheres als der zweite.

Auffallend und geradezu beweisend für die obige Annahme war das Ausbleiben des Oenantols unter den Destillationsprodukten der Ketoximoxystearinsäure, während sich dasselbe mit Leichtigkeit und bei verhältnismässig niedrigen Temperaturen aus allen Ricinölsäurederivaten (aus der Ricinölsäure selbst, aus dem Ricinusöl, aus der Ricinstearolsäure und, wie ich fand, auch aus der Ketooxystearinsäure) durch Spaltung an Stelle des Hydroxyls zu bilden pflegt. In unserem Falle konnte die Ausnahme von der Regel nur durch den Einfluss der in δ Stellung befindlichen NOH Gruppe bedingt sein.

Versuch II.

Für die am Kohlenstoff alkylierten Pyrrole ist es bekannt, dass dieselben durch Kalischmelze zu den entsprechenden Pyrrolcarbonsäuren oxydiert werden. Diese letzteren geben aber beim Erhitzen mit Kalk das Pyrrol selbst. Diesen Sachverhalt hielt ich für geeignet als Kontrolle für den Versuch I anzuwenden und zwar um eine reine Pyrrolreaktion zu erreichen. Zu diesem Zwecke wurde die Ketoximoxystearinsäure zuerst mit Kalihydrat bei möglichst niedriger Temperatur verschmolzen, wobei ein seltsam nach Georginienblüten riechendes Gas sich entwickelte; die Schmelze wurde in Wasser aufgelöst, mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt und mit Aether ausgeschüttelt.

In den Aether geht dabei eine sauer reagierende Verbindung über, die nach dem Abdunsten des Aethers beim Erhitzen mit Kalk ein leichtflüchtiges, süsslich ammoniakalisch riechendes Destillat gab, in dessen Dämpfen ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspahn rein rot gefärbt wurde. Allem Anschein nach war es Pyrrol. Das gleiche Produkt, das sich zu einer farblosen, an der Luft sich schnell bräunenden Flüssigkeit kondensiert, entwickelt sich auch, wenn man die Ketoximoxystearinsäure mit Natronkalk erhitzt.

Auf Grund der zwei obigen Versuche, deren Ausarbeitung zum Zwecke der Darstellung einheitlicher Produkte in Aussicht genommen ist, kam ich zu der Ueberzeugung, dass die Ketooxystearinsäure, deren Konstitution durch das Vorhergehende unzweideutig zu

$$CH_3\,(CH_2)_5\,\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CO\,(CH_2)_7\,COO\,H$$

bestimmt wurde, ebenfalls die Fähigkeit zur Pyrrol- resp. Pyrrolinbildung besitzen muss und dass sich durch viel weniger energische Mittel wie aus der Ketoximoxystearinsäure ein einheitliches Produkt erreichen lässt. Es lag deshalb nahe, mit der Ketooxystearinsäure die höchst empfindliche Knorr'sche Pyrrolreaktion auf Diketone 1 . 4 auszuführen, besonders als ja auch diese letzteren nicht als solche, sondern in ihrer tautomerer Formel

$$R\,.\,\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}{=}CH\,.\,CH{=}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}\,R$$

die in der Ketooxystearinsäure zur Hälfte vorbereitet ist, zur Pyrrolbildung Anlass geben können und dadurch die Analogie dieser Körper noch hervorstechender wird.[1])

[1]) Auch andere Ketooxy- resp. Di- und Polioxyverbindungen werde ich in dieser Richtung untersuchen. Die alte Darstellungsmethode des Pyrrols aus Schleimsäure erlaubt es zu hoffen, dass auch Zuckerarten bei geeigneter Behandlung Pyrrol resp. Pyridinderivate liefern würden. Ich glaube sogar, dass sich gerade auf diesem Wege Alkaloide und verwandte Verbindungen aus den Zuckern in der Natur bilden und auch auf syntetischem Wege werden erhalten lassen.

Versuch III.

Erwärmt man eine äusserst geringe Menge der Ketooxystearinsäure mit alkoholischem oder stark essigsaurem Ammoniak, setzt Salzsäure zu und taucht in die von neuem erhitzte Flüssigkeit einen Fichtenspahn ein, so färbt sich derselbe in einigen Augenblicken stark rot. Auf diese einfache Weise konnte ich somit meine vorgefasste Vermutung bestätigen. Bemerkenswert ist es aber, dass die Knorr'sche Reaktion in ihrer einfachen als Reaktion auf Diketone 1 . 4[1]) angegebenen Form und zwar bei Anwendung verdünnter Schwefelsäure anstatt Salzsäure insofern versagte, als der Fichtenspahn nicht schon in der Flüssigkeit, sondern erst beim gelinden Erwärmen für sich oder in Berührung mit Salzsäuredämpfen sich rot färbte. Sollte dabei etwa ein Unterschied zwischen hydrierten und einfachen Pyrrolderivaten von Einfluss sein?

Nach dieser Beobachtung suchte ich auf verschiedene Weise, auf Grund der Knorr'schen und Paal'schen Pyrrol- resp. Furfur- und Thiophensynthesen aus Diketonen 1 . 4, zu einem möglichst einfach von der Ketooxystearinsäure derivirenden Abkömmling zu gelangen.

Versuch IV.

Die Ketooxystearinsäure (vom Schmp. 84°) wurde mit überschüssigem Ammoniak im geschlossenen Rohr 1 Stunde der Temperatur 150° ausgesetzt. Die klargebliebene alkoholische Lösung wurde eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Es schied sich ein weisser Niederschlag aus, der abfiltriert wurde und mit Wasser vollständig ausgewaschen. Mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert zeigte er den Schmp. 84°, also denselben wie das Ausgangsmaterial, der Stickstoffgehalt desselben war ein kaum nach-

[1]) Knorr, Berichte 19a, 46.

weisbarer, die Pyrrolrealtion gab er aber ohne Zusatz von Ammoniak ebenso stark wie im Versuch III. Daraus war zu ersehen, dass auf diesem Wege es kaum möglich sein wird das gesuchte Pyrrolderivat zu erreichen, aber gleichzeitig auch, dass der, wie gesagt, so geringe Stickstoffgehalt resp. die Spur des entstandenen Pyrrolderivats ausreicht, um eine starke Fichtenspahnreaktion hervorzurufen. Dies flösste mir einen Augenblick den Zweifel ein, es wäre vielleicht bei der speziellen Konstitution der Ketooxystearinsäure überhaupt kein Ammoniak nötig um die Fichtenspahnreaktion zu erhalten, und dass dieselbe möglicherweise auch stickstofffreie Körper, in diesem Falle Oxyketone geben können. Ich nahm deshalb eine Spur meiner reinsten, schön krystallisierten Ketooxystearinsäure, in der auf gewöhnliche Weise kein Stickstoff nachweisbar war, führte mit ihr wie üblich, aber mit Ausschluss von Ammoniak, die Pyrrolreaktion und fand zu meiner Verwunderung, dass dieselbe gerade so deutlich erschien, wie in allen übrigen Fällen.

Soweit schien in Wirklichkeit die Fichtenspahnrötung, die als eine spezielle Reaktion auf Pyrrol- resp. Indolderivate geschätzt wird, auch anderen Körperklassen eigen zu sein und somit an Sicherheit zu wünschen übrig lassen. Dieser Schluss fiel aber sehr bald als mit einer etwa zwanzigfachen, der früher zu dem Behufe angewandten Menge (etwa 1 g) der Ketooxystearinsäure, die Lasaigne'sche Stickstoffprobe ausgeführt wurde, die dann einen zwar geringen, aber schon bemerkbaren Stickstoffgehalt aufwies. Dieser konnte wohl aus der Laboratoriumsluft, oder, was jedoch sehr zweifelhaft ist, noch von der einzigen der früheren Operationen bei der Ammoniak in Anwendung kam und zwar von der Reindarstellung der Ricinölsäure, herrühren.

Die Knorr'sche Reaktion erwies somit auch diesmal ihre wunderbare Schärfe, nicht nur als Mittel zum Nachweis von Spuren einer Diketoverbindung 1.4 in Gegenwart von Ammoniak, aber auch als Mittel zum Nachweis von Spuren des Ammoniaks in Gegenwart eines Diketons 1.4. Ich

glaube, man könnte von dieser Thatsache auch einen praktischen Nutzen für den analytischen Nachweis des Ammoniaks, z. B. im Brunnenwasser etc., ziehen.[1])

Versuch V.

Durch Erhitzen der Ketooxystearinsäure mit Eisessig und essigsaurem Ammoniak auf die Siedetemperatur des Eisessigs, liess sich auch kein besseres Resultat erreichen wie beim Versuch IV. Es wurde deshalb auf Vorschlag des Herrn Professor Liebermann noch der folgende Versuch angestellt, der allem Anschein nach zu dem gesuchten Pyrrolderivat führt.

Versuch VI.

Erhitzt man die Ketooxystearinsäure in einem Strom trocknen Ammoniaks 3—4 Stunden auf 100°, so bildet sich das Ammoniumsalz derselben, welches durch Säuren wieder die unveränderte Ketooxystearinsäure liefert. Bei 160° dagegen verläuft die Reaktion anders. Es bildet sich eine gelbbraune Schmelze, die nur zum Teil in ammoniakhaltigem Wasser löslich ist. Der ungelöste Teil zeigt nach vollständigem Auswaschen einen grossen Stickstoffgehalt und den Schmp. 108° und ist deshalb entweder das Amid der Ketooxystearinsäure[2])

$$CH_3\,(CH_2)_5\,\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CO\,(CH_2)_7\,CO\,NH_2$$

oder dasjenige der gebildeten α Hexylpyrrolin α Octylsäure[3])

$$CH_3\,(CH_2)_5\,\underset{\displaystyle NH}{\underset{|}{CH}}\,\overset{\displaystyle CH-CH}{\overset{\|}{C}}\,(CH_2)_7\,CO\,NH_2$$

---

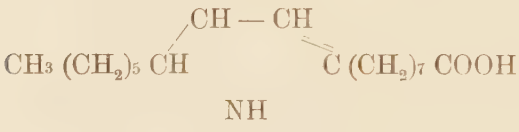
[1]) Die Ketooxystearinsäure als ein saurer, nichtflüchtiger Körper, würde sich vielleicht zu diesem Zwecke ganz besonders gut eignen.

[2]) Bouis hat aus der Ricinölsäure durch Einwirkung von Ammoniak das Amid derselben erhalten.

[3]) Bei der Pyrroldarstellung aus schleimsauren Ammon durch Destillation bildet sich auch als Nebenprodukt das Amid der Carbopyrrylsäure.

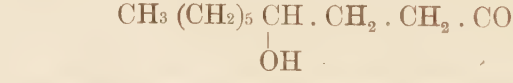
Der im ammoniakalischen Wasser lösliche Teil wurde mit Essigsäure bis zur sauren Reaktion versetzt, es schied sich dabei ein braungelbes, halbfestes Produkt aus, das mit Aether aufgenommen wurde und die ätherische Lösung mit Wasser bis zur Entsäuerung durchgeschüttelt. Der nach dem Abjagen des Aethers zurückbleibende Rückstand gab eine starke Stickstoffreaktion; es kann deshalb mit einer gewissen Sicherheit angenommen werden, dass es die gesuchte

α Hexylpyrrolin α Octylsäure



ist.[1])

Soweit von der Konstitutionsbestimmung der Ketooxystearinsäure, die nur eine bereits angegebene Antwort zulässt. Diese folgt aus den Spaltungsstücken des Umlagerungsproduktes der Ketoximoxystearinsäure und fand in den beschriebenen Pyrrolreaktionen eine Bestätigung. Es erübrigt nunmehr, aus der Konstitution der Ketooxystearinsäure Rückschlüsse auf diejenige der Ricinstearolsäure und somit auch der Ricinölsäure zu ziehen. Die Ketooxystearinsäure



entsteht, wie oben erwähnt, durch Wasseranlagerung an die Ricinstearolsäure. Dieser Prozess kann aber an einer dreifachen Kohlenstoffbindung C ≡ C in zwei Richtungen vor sich gehen, indem die Elemente des Wassers in der Reihenfolge H_2O oder OH_2 (von rechts nach links gerechnet) sich anlagern. Eine Verbindung von der Konstitution

[1]) Die Untersuchung wird fortgesetzt.

konnte deshalb sowohl aus

$$CH_3\,(CH_2)_5\,\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}\,.\,CH_2\,.\,C{\equiv}C\,(CH_2)_7\,COOH$$

als auch aus

$$CH_3\,(CH_2)_5\,\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,C{\equiv}C\,(CH_2)_6\,COOH$$

entstanden sein. Dies wären somit auch die zwei möglichen Formeln für die Ricinstearolsäure, denen die zwei folgenden für die Ricinölsäure:

I. $$CH_3\,(CH_2)_5\,\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}\,.\,CH_2\,.\,CH{=}CH\,(CH_2)_7\,COOH$$

und

II. $$CH_3\,(CH_2)_5\,\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,CH{=}CH\,(CH_2)_6\,COOH$$

entsprechen.

Auf Grund vorstehender Arbeit haben diese beiden die gleiche Berechtigung und schliessen alle die übrigen aus, in denen die Doppelbindung an einer anderen Stelle der Kohlenstoffkette vorhanden ist, also auch die bis jetzt auf Vorschlag Krafft's angenommene

$$CH_3\,(CH_2)_5\,\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}\,.\,CH{=}CH\,(CH_2)_8\,COOH$$

in der die Doppelbindung, im Vergleich mit obigen Formeln, um 1 resp. 2 Kohlenstoffatome nach links verschoben ist.

Die Wahl zwischen den beiden obigen Formeln I. und II. wird aber leicht zu entscheiden sein, wenn man folgende Thatachen in Betracht zieht:

1. Bei der Oxydation der Ricinstearolsäure und Ricinölsäure mittelst konzentrierter Salpetersäure erhält man Azelaïnsäure $COOH\,(CH_2)_7\,COOH$, im ersten Falle fast ausschliesslich (wohl aus der zuerst gebildeten Ricinstearoxylsäure für die analog mit der Stearoxylsäure die Formel

$$CH_3\,(CH_2)_5\,\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}\,.\,CH_2\,.\,CO\,CO\,(CH_2)_7\,COOH$$

anzunehmen wäre), im zweiten Falle neben Korksäure (in fast gleichen Mengen), die wahrscheinlich durch weitere Oxydation der Azelaïnsäure entsteht[1]). Wie nun durch die Arbeiten Limpach's[2]) und Grossmann's[3]) bekannt, stimmen die Ergebnisse der Konstitutionsbestimmung nach diesem Verfahren mit denjenigen Baruch's überein. Wenn man also auch in unserem Falle den gleichen Sachverhalt annimmt, so hätte die Formel

$$CH_3\,(CH_2)_5\,\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}\,.\,CH_2\,.\,CH{=}CH\,(CH_2)_7\,COOH$$

also diejenige, in der die Doppelbindung in der Mitte der Kohlenstoffkette (zwischen dem 9 und dem 10 C-Atome) enthalten ist, die grösste Berechtigung.

2. Dass bei Annahme dessen die nahe Verwandtschaft zwischen der Ricinölsäure und Oelsäure[4]) auch in ihren Formeln Ausdruck findet, weil, wie Baruch gefunden, auch in dieser letzteren die Doppelbindung in der Mitte des Moleküls vorhanden ist.

$$CH_3\,(CH_2)_5\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CH{=}CH\,(CH_2)_7\,COOH$$

Oelsäure

$$CH_3\,(CH_2)_5\,\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}\,.\,CH_2\,.\,CH{=}CH\,(CH_2)_7\,COOH$$

Ricinölsäure.

3. Dass die neue Formel der Ricinölsäure eben so gut wie die Krafft'sche die Bildung des Oenantols und der

---

1) Arppe erhielt $^3/_7$ Azelaïnsäure und $^4/_7$ Korksäure, Markownikow erhöhte durch Abänderung der Versuchsbedingungen bedeutend die Menge der Korksäure.

2) Ann.-Chem. Pharm. 190, 94.

3) Grossmann, Berichte XXVI, 648.

4) Eine direkte Ueberführung der ersten in die zweite ist bis jetzt noch nicht gelungen, aber wird hoffentlich durchführbar sein.

Undecylensäure[1]) bei der trocknen Destillation der Ricinölsäure und sogar besser als diese das Entstehen der Azelaïnsäure bei der Oxydation zu erklären vermag.

Die einzige Schwierigkeit für sie bestünde in der Interpretation des Verlaufs der Kalischmelze, welche bekanntlich zu Isooctylalkohol und Sebacinsäure führt. Diese Schwierigkeit wird aber dadurch behoben, dass man bei dieser Operation eine Verschiebung der Doppelbindung um ein Kohlenstoffatom nach links annimmt. Eine solche Annahme ist nach den zahlreichen bekannten Beispielen gerade dieser verschiebenden Wirkung der Kalischmelze wohlberechtigt.

Zum Schlusse bliebe es noch einen Unterschied der Ricinstearolsäure und der Stearolsäure hervorzuheben, der durch die endgültige Annahme der Formel

$$CH_3\,(CH_2)_5\,\underset{\displaystyle OH}{CH}\,CH_2\,.\,C{\equiv}C\,(CH_2)_7\,COOH$$

für die erste zum Vorschein kommt und darin besteht, dass diese verwandten, nur um eine Hydroxylgruppe sich unterscheidenden Verbindungen in umgekehrter Reihenfolge die Elemente des Wassers addieren. Denn während der Ketostearinsäure die Formel

$$CH_3\,(CH_2)_5\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CO\,.\,CH_2\,(CH_2)_7\,COOH$$

zukommt, besitzt die Ketooxystearinsäure die Formel

$$CH_3\,(CH_2)_5\,\underset{\displaystyle OH}{CH}\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CO\,(CH_2)_7\,COOH$$

[1]) Für die Undecylensäure käme somit vor allem die Formel $CH_3\,CH{=}CH\,(CH_2)_7\,COOH$ in Betracht, die gegenüber der älteren $CH_2{=}CH\,(CH_2)_8\,COOH$ den Vorteil hat, dass sie die Bildung der Essigsäure und n-Nonylsäure bei der Kalischmelze einfach zu erklären vermag.

Dieser wesentliche Unterschied kann, wie die schon erwähnten anderen, einzig und allein der orientierenden Wirkung der alkoholischen Hydroxylgruppe der Ricinstearolsäure (die in diesem Falle näher als das endständige Carboxyl sich befindet und seinen Einfluss aufhebt) zugeschrieben werden.

Zusammenfassung.

Die bis jetzt für die Ricinölsäure und Ricinstearolsäure aufgestellten Formeln:

$$CH_3\,(CH_2)_5\,\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}\,.\,CH{=}CH\,(CH_2)_7\,COOH$$

und

$$CH_3\,(CH_2)_5\,\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}\,.\,C{\equiv}C\,(CH_2)_7\,COOH$$

konnten trotz vieler Stützen, die sie besassen, nicht mit Sicherheit angenommen werden, weil zur Aufstellung derselben die Kalischmelze herangezogen wurde. Ich suchte deshalb die von Baruch bei der Oel- und Eruca-, resp. Stearol- und Behenolsäure angewandte Konstitutionsbestimmungsmethode zur Entscheidung der noch schwebenden Frage zu verwerten. Ich schlug den folgenden Weg ein:

Aus der Ricinölsäure wurde das Ricinölsäuredibromid und aus diesem die Ricinstearolsäure dargestellt. Durch Auflösung in konzentrierter Schwefelsäure liefert diese letztere die

Ketooxystearinsäure (S. 16)

deren Ketonnatur unter anderem durch die glatte Bildung eines Oxims, der

Ketoximoxystearinsäure

dokumentiert wird.

Diese letztere erleidet durch Phosphorpentachlorid in absolut ätherischer Lösung neben anderen und zwar störenden Veränderungen zum Teil auch die Beckmann'sche Umlagerung. Das auf diesem Wege erhaltene Reaktionsprodukt, das den Stickstoff nicht mehr in Form von NOH enthält, liefert bei der hydrolitischen Spaltung mittelst rauchender Salzsäure im Rohr bei 180—200° die vier Produkte[1]):

1. $CH_3\,(CH_2)_5\,CH\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,CO$
   $\diagdown\ O\ \diagup$
   γ Dekalacton

2. $NH_2\,(CH_2)_7\,COOH$
   8 Aminooctansäure

3. $CH_3\,(CH_2)_5\,CH\,.\,CH_2\,CH_2$
   $\diagdown\ NH\ \diagup$
   α Hexyltrimethylenimin

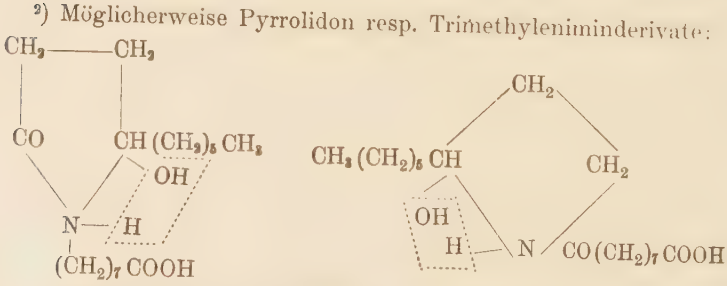
4. $COOH\,(CH_2)_7\,COOH$
   n . Heptandicarbonsäure = Azelaïnsäure

aus welchen rückwärts auf die Konstitution der nur in geringer Menge neben anderen ihrer Natur nach noch nicht erforschten Produkten[2]) entstehenden Umlagerungsprodukte

---

[1]) Die Mengen derselben waren leider viel zu gering um ein so eingehendes Studium, wie es erwünscht war, ausführen zu können.

[2]) Möglicherweise Pyrrolidon resp. Trimethyleniminderivate:



die durch intramolekularen Wasseraustritt aus den Umlagerungsprodukten entstehen können und gegen spaltende Mittel beständig wären.

$$CH_3\,(CH_2)_5\,\underset{\underset{OH}{|}}{CH}\,CH_2\,CH_2\,CO\,NH\,(CH_2)_7\,COOH$$

und $$CH_3\,(CH_2)_5\,\underset{\underset{OH}{|}}{CH}\,CH_2\,CH_2\,NH\,CO\,(CH_2)_7\,COOH$$

der zwei stereoisomeren Ketoximoxystearinsäuren

$$CH_3\,(CH_2)_5\,\underset{\underset{OH}{|}}{CH}\,CH_2\,CH_2\,\underset{\underset{NOH}{||}}{C}\,(CH_2)_7\,COOH$$

und $$CH_3\,(CH_2)_5\,\underset{\underset{OH}{|}}{CH}\,CH_2\,CH_2\,\underset{\underset{OHN}{||}}{C}\,(CH_2)_7\,COOH$$

und zuletzt der

Ketooxystearinsäure

$$CH_3\,(CH_2)_5\,\underset{\underset{OH}{|}}{CH}\,CH_2\,CH_2\,CO\,(CH_2)_7\,COOH$$

geschlossen wurde. Diese letztere Formel, die in der Pyrrolreaktion eine Bestätigung fand, erfordert nun für die Ricinstearolsäure eine der folgenden zwei Konstitutionen:

$$CH_3\,(CH_2)_5\,\underset{\underset{OH}{|}}{CH}\,.\,CH_2\,C{\equiv}C\,(CH_2)_7\,COOH$$

und $$CH_3\,(CH_2)_5\,\underset{\underset{OH}{|}}{CH}\,.\,CH_2\,CH_2\,C{\equiv}C\,(CH_2)_6\,COOH$$

von denen die erste, weil am meisten mit den sonstigen Thatsachen übereinstimmend, angenommen wurde. Danach würde dann schliesslich die Konstitution der Ricinölsäure

$$CH_3\,(CH_2)_5\,\underset{\underset{OH}{|}}{CH}\,.\,CH_2\,CH{=}CH\,(CH_2)_7\,COOH$$

sein.

Die gleiche Konstitution käme auch der Ricinelaidinsäure zu, da dieselbe als das theoretisch vorauszusehende räumliche Isomer der Ricinölsäure gilt. Bei der Annahme für die Ricinölsäure der Konfiguration

$$CH_3\,(CH_2)_5\,\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}\,.\,CH_2\,.\,\overset{\displaystyle \|}{CH}$$
$$HC\,(CH_2)_7\,CO_2\,H,$$

in Analogie mit Erucasäure, erhält die Ricinelaidinsäure die folgende:

$$CH_3\,(CH_2)_5\,\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}\,.\,CH_2\,.\,\overset{\displaystyle \|}{C}\,.\,H$$
$$HO_2\,C—(CH_2)_7—\underset{\displaystyle H}{C}$$

Aus der Ricinstearolsäure wurde durch Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure die in Alkohol und Aether leicht lösliche

Ketooxystearinsäure

$$CH_3\,(CH_2)_5\,\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}\,CH_2\,CH_2\,CO\,(CH_2)_7\,CO_2\,H$$

in weissen, seideglänzenden, strahligen Krystallen vom Schmp. 84° erhalten (S. 16).

Durch Zusatz von Alkohol zu der konz. schwefelsauren Lösung der Ketooxystearinsäure entsteht der

Ketooxystearinsäureäthylester

$$CH_3\,(CH_2)_5\,\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}\,CH_2\,CH_2\,CO\,(CH_2)_7\,CO_2\,C_2\,H_5$$

in weissen Blättchen vom Schmp. 54,5° (S. 18).

Mit Phenylhydrazin liefert die Ketooxystearinsäure kein Hydrazon, sondern das

Ketooxystearinsäurephenylhydrazid

$$CH_3\,(CH_2)_5\,\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}\,CH_2\,CH_2\,CO\,(CH_2)_7\,CO\,NH\,NH\,C_6\,H_5$$

ein weisses, in Alkohol schwer, in Aether leicht lösliches Krystallpulver vom Schmelzpunkt 118° (S. 22).

Mit Hydroxylamin reagiert die Ketooxystearinsäure unter Bildung der

Ketoximoxystearinsäure

die teils aus $CH_3(CH_2)_5CH(OH).CH_2.CH_2.C(=NOH)(CH_2)_7CO_2H$

und teils aus

$CH_3(CH_2)_5CH(OH).CH_2.CH_2.C(=HON)(CH_2)_7CO_2H$ besteht

und ein gelbliches, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht lösliches Oel ist (S. 20). Diese wird in absolut ätherischer Lösung durch Phosphorpentachlorid in ein braunes, in Alkohol leicht, dagegen in Aether schwer lösliches, chlorhaltiges Oel übergeführt. Dasselbe erstarrt beim Abkühlen und bei längerem Stehen und enthält neben anderen Produkten die durch Umlagerung des Oxims entstandene

Oxydecylamino-8-octansäure

$CH_3(CH_2)_5CH(OH).CH_2.CH_2HNCO(CH_2)_7CO_2H$ (S. 31)

und

Oxynonylamino-n-heptandicarbonsäure

$CH_3(CH_2)_5CH(OH).CH_2.CH_2NHCO(CH_2)_7CO_2H$ (S. 31)

Durch Erhitzen des die Umlagerungsprodukte enthaltenden Oeles mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 180—200° erhält man vier Spaltungsprodukte:

I. **Dekalacton**

$CH_3(CH_2)_5CH(O)CH_2CH_2CO$

vom Siedepunkt 281—282° (S. 32).

II. **8-Aminooctansäure**

$NH_2 (CH_2)_7 CO_2 H$

ein in Wasser leicht lösliches, weisses, krystallinisches Pulver vom Schmp. 176° (S. 38).

III. **α Hexytrimethylenimin**

$CH_3 (CH_2)_5 CH \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ NH \\ | \\ CH_2 \end{matrix}$

ein in Wasser lösliches Oel (S. 33).

IV. **n-Heptandicarbonsäure** (Azelaïnsäure)

$CO_2 H (CH_2)_7 CO_2 H$

in kaltem Wasser sehr schwer, in Aether leicht und in heissem Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche weisse Blättchen vom Schmp. 107—108° (S. 36).

Ausserdem wurden noch folgende Derivate dargestellt:

1. Ketooxystearinsaures Silber (S. 18).
2. Ketooxystearinsaures Barium (S. 17).
3. Ketoacetoxylsäure. Oel (S. 19).
4. Oxydecylsäure (S. 33).
5. Salzsaures Salz der 8 Aminooctansäure (S. 38) Schmp. 147°.
6. Silbersalz der 8 Aminooctansäure (S. 38).
7. Platindoppelsalz des α Hexyltrimethylenimins (S. 34).
8. Platindoppelsalz der 8 Aminooctansäure (S. 39).
9. Silbersalz der Azelaïnsäure (S. 37).
10. Bariumsalz der Azelaïnsäure (S. 37).
11. Monochlorketostearinsäureäthylester Schmp. 38° (S. 19).

und eine Reihe von Versuchen ausgeführt, die von dem Gesichtspunkte ausgingen, dass die Ketooxystearinsäure dank ihrer Konstitution bei entsprechender Behandlung Pyrrol- resp. Furan- und Thiophenderivate liefern muss.